BAND 126 MAI 1952 HEFT 2/3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY 17 '52

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft
zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn
Müller, F. H., Weitere Versuche und Betrachtungen zur Kaltverstreckung (mit 3 Abb.) . 65

Aus der Universität Mainz
Fromm, H., Die Relaxations-Korrektur in der Kapillar-Viskosimetrie (mit 1 Abb.) 72

Aus dem Institut Pasteur, Service de Chimie-Physique, Paris
Joly, M., Theorie der Orientierung starrer Teilchen mit Wechselwirkung in einer Strömung 77

Aus der Lubrication Division, Mechanical Engineering Research Organisation, Thorntonhall, Glasgow, Scotland, D.S.I.R.
Grunberg, L., Viskosität und Konstitution (mit 7 Abb.) 87

Aus dem Hermann-Föttinger-Institut für Strömungstechnik, Technische Universität Berlin-Charlottenburg
Schreck, C. und Wille, R., Bemerkungen zum Weissenberg-Effekt vom Standpunkt der Kontinuumsmechanik (mit 9 Abb.) 98

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden
Häußler, F. W., Sol-thixotropes Verhalten von Schmierflüssigkeiten 102

Aus dem Hauptlabor. d. Schering A.G., West-Berlin
Neudert, W., Zur Deformationsmechanik der Grenzphasen (Spreitungsversuche) (mit 5 Abb.) 104

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem
Umstätter, H., Die Viskosität als Materialkonstante (mit 8 Abb.) 108

Ubbelohde, L. (Düsseldorf), Die „Statische Tragfähigkeit" der Schmieröle und eine „Neue Öl-Kennzahl" (mit 14 Abb.) 120

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem
Ueberreiter, K. und Orthmann, H. J., Schmelzviskosität und Fließmechanismus homologer Polyäthylene (mit 6 Abb.) . . . 140

Patentberichte
Waeser, B. (Elmshorn), Mahlen 149

Wissenschaftliche Kurzberichte
Aus dem Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf
Gille, F., Kolloide Lösung des Kalziumsulfats in Aethylenglykol und ein Aethylenglykolgel des Kalziumsulfats (mit 1 Abb.) 154

Aus dem Institut für Naturw. Kagaku Kenkyu-sho
Yamaguchi, Sh., Kolloidchemische Betrachtung der Metallkorrosion 155

Bücherbesprechungen 155

Referate 158

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Auch eine photomechanische Wiedergabe ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags gestattet.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 126 Mai 1952 Heft 2/3

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Weitere Versuche und Betrachtungen zur Kaltverstreckung*)

Von F. H. Müller

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 4. April 1952)

Einleitung

In vorangehenden Mitteilungen[1]) wurde versucht, die Kaltverstreckung als eine Art Koexistenzphänomen von zwei „Phasen" (dem verstreckten und dem noch unverstreckten Anteil) zu behandeln. Formal läßt sich die van der Waalssche Zustandsgleichung auf das passend geschriebene Hookesche Gesetz[2]) übertragen und somit das letztere auf höhere Verstrekkungsgrade und höhere Zugspannungen durch Korrekturglieder in seiner Gültigkeit ebenso ausdehnen, wie die van der Waalssche Zustandsgleichung den Gültigkeitsbereich der idealen Gasgleichung auf höhere Drucke und größere Dichten erweitert. Auch die Übertragung der Clausius-Clapeyronschen Beziehung ist möglich und ergibt formal eine Umwandlungswärme vom Verstreckten zum Unverstreckten.

Zweifellos muß man derartige Übertragungen zunächst mit Vorbehalt betrachten. Es ist jedoch erstaunlich, in wie weitgehendem Ausmaße z. B. für das Polyvinylchlorid die zur Wiedergabe der Dehnungs-Spannungskurven notwendigen Korrekturgrößen mit den aus molekularstrukturellen Abschätzungen erwarteten übereinstimmen. Hauptsächlich diese Tatsache veranlaßte uns, die Untersuchungen experimentell und gedanklich weiterzuführen. Es scheint uns, daß wir nun übersehen, inwieweit dieser Analogie tatsächlich physikalische Bedeutung zukommt, und im Zusammenhang mit anderen Erkenntnissen dürften sogar allgemeinere und prinzipiellere Aussagen über das physikalische Verhalten der Materie hieraus zu gewinnen sein.

Mechanische Untersuchungen an Polyvinylchloridbändern

Bisher wurden die Dehnungs-Spannungs-Diagramme in Abhängigkeit von der Temperatur aus Messungen an sehr dünnen Objekten, an Polyvinylchlorid-Einzelfasern, gewonnen[1]). Diese Kurven (Abb. 1) zeigen zwei Knickpunkte, zwischen denen die eigentliche Kaltverstreckung stattfindet. Innerhalb dieses Bereichs steigt jedoch die Spannung linear mit der Dehnung an, während sie, dem verwendeten Bild entsprechend (Abb. 2), konstant bleiben sollte (Koexistenzspannung). Wir haben nun an Polyvinylchloridbändern neuerliche Verstreckungsversuche vorgenommen, und

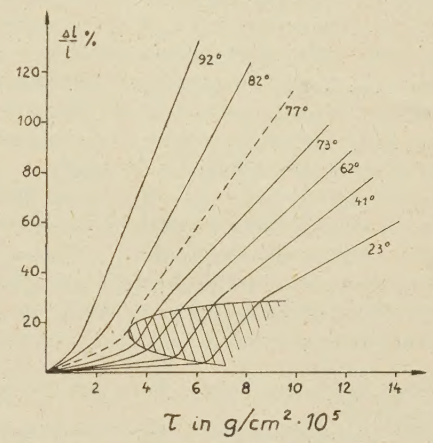


Abb. 1. Dehnungs-Spannungs-Diagramme von Pe-Ce-Fasern bei verschiedenen Temperaturen. Knickpunkte durch parabelähnliche Kurve verbunden. Innerhalb dieser „Zweiphasenbereich".

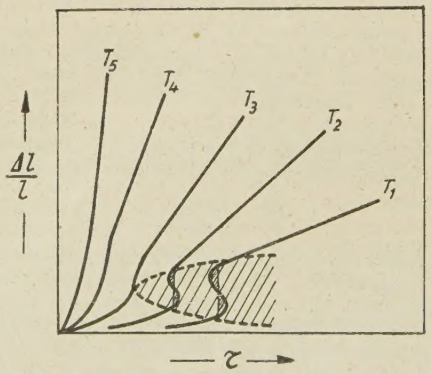


Abb. 2. Kurvenschar, gemäß der Quasi-van der Waalsschen Gleichung mit eingezeichneten Konstanzbereichen der Spannung.

*) Teilweise vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft in Köln am 29. und 30. September 1951.

[1]) F. H. Müller, Kolloid-Z. 114, 59 u. 115, 118 (1949).

[2]) $\tau \cdot m = \text{const}$ mit $m = 1/\Delta l/l$, entsprechend $pv = \text{const}$.

zwar mit wesentlich verringerter Verformungsgeschwindigkeit[3]). Man konnte nämlich vermuten, daß die Einstellung des „Zweiphasengleichgewichtes" bei den Faserdiagrammen nur wegen der für Hochpolymere charakteristischen Zeiteffekte zu diesem schrägen Verlauf, zum fortlaufenden, wenn auch verminderten Anstieg der Zugspannung, geführt hat. Abb. 3 zeigt die erhaltenen Kurven, in denen sich — bis auf statistische Schwankungen — tatsächlich senkrechte Kurvenstücke, d. h. wirklich so etwas wie „Koexistenzspannungen" ausprägen. Die Gegenüberstellung der aus dem kritischen Punkt ermittelten Korrekturgrößen a, b, R′, mit den aus strukturellen Daten erwarteten (Tabelle I) zeigt — wiederum in Anbetracht des nur sehr groben Bildes — eine überraschende Übereinstimmung[4]). Auch die aus der „Clausius-Clapeyronschen Gleichung" errechnete Umwandlungswärme ergibt sich in der Größenordnung von Q = 1 cal/g, ebenfalls

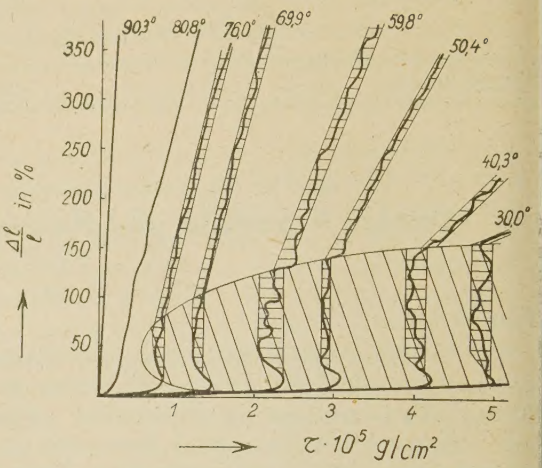


Abb. 3. Zug-Dehnungs-Diagramme an Bändern von Polyvinylchlorid. Parameter: Temperatur. Auftragung analog Abb. 1. Parabelartiger Bereich umschließt den „Koexistenzbereich".

in Übereinstimmung mit der Erwartung[5])[6]). Der Dichteunterschied verstreckt/unverstreckt wurde hierbei zu 1% angenommen.

[3]) Diese Messungen führte Herr Dipl.-Chem. K. Jaeckel durch.

[4]) Die Übertragung der van der Waalsschen Zustandsgleichung für unseren Zweck lautet (vergl. Anmerkung [2]): $(\tau + a/m^2)\,(m-b) = \text{const}$, wobei const = R′T gesetzt ist.

Die Werte a, b, R′ ergeben sich einerseits aus dem „kritischen Punkt", andererseits läßt sich a mit einiger Näherung aus der Verdampfungswärme der monomeren Flüssigkeit abschätzen und 1/b als die Verstrekkung vom ersten Auftreten einer Einschnürung bis zum völligen Verfließen des gesamten eingespannten Bandes ermitteln. Der Annahme const = R′T liegt zugrunde, das der gesamte Elastizitätsmodul (d. i. const) auf einem Entropiemechanismus eines Netzwerkes beruht, das außerdem stöchiometrisch definiert ist, also kein dynamisches Haftpunktsystem in der Art, wie in Kolloid-Z. **123**, S. 76 ff. beschrieben, darstellt.

Es ist damit die Annahme gemacht, daß das elastische Verhalten einer idealen Kautschukelastizität entspricht. Diese Annahme ist tatsächlich für genügend langsame Verformung auch noch für elastomere Systeme zutreffend, sofern das Haftpunktsystem als permanent angesehen werden kann. Hier wird allerdings in einer recht extremen Art davon Gebrauch gemacht. Betrachtet man 1/b als die maximal mögliche Dehnung eines gegebenen Netzwerkes, dann läßt sich — wiederum unter Benutzung von Formeln, die für Kautschukelastizität abgeleitet wurden — die Segmentzahl (Zahl der statistischen Fadenelemente) Z zwischen zwei Vernetzungsstellen roh abschätzen und damit das R′ als

$$R' = \frac{3\varrho}{MZ} R$$

(ϱ = Dichte, M = Molekulargewicht des Monomeren, R = Gaskonstante) errechnen. Auch hier sind die Abschätzungen sehr roh, weil die Zahl der Segmente Z zwischen zwei Vernetzungspunkten sehr klein ist, so klein, daß die Formeln nur eine sehr grobe Näherung geben können. Die Übereinstimmung der Werte in Tabelle I erscheint eigentlich erst unter Berücksichtigung aller dieser groben Näherungen so überraschend erstaunlich.

Bei dieser Gelegenheit sei auf einen Druckfehler in Formel S. 119 Kolloid-Z. **115** (1949) aufmerksam gemacht: es muß heißen

$$b = 1/3\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^{-1}.$$

[5]) Eine solche übertragene Verwendung der Clausius-Clapeyronschen Beziehung findet man schon an verschiedenen Stellen in der Literatur. (Z. B. J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Oxford. 1943, S. 472). Ich habe — rein formal — die Erniedrigung des Erweichungspunktes mit steigender eingefrorener innerer Spannung, steigender Reckung (Styroflex) oder mit steigender äußerer Spannung (Polyvinylchlorid) schon 1939/40 vorgeschlagen. (Wiss. Veröff. Siemens-Werke **19**, 110 (1940) und Kolloid-Z. **95**, 138, insbesondere S. 157 und 180 (1941). Diese Anwendung der Clausius-Clapeyronschen Formel war bewußt als versuchsweise Übertragung auf ein System, das kein thermodynamisches Gleichgewicht sein kann, gedacht.

Der resultierende Wert für die „Umwandlungswärme" Q vom gereckten zum ungereckten Polystyrol ist noch kleiner, ca. 0,3 cal/g. Im übrigen sind die errechneten Wärmen wegen der Unsicherheit für die in der Formel auftretende Differenz der spez. Volumina Δv beträchtlich:

$$\frac{\partial \ln T}{\partial \tau} = \frac{\Delta v}{Q}$$

Für Styroflex wurde diese Dichtedifferenz zu 0,3% bestimmt. Soeben durchgeführte erste kalorische Messungen am Polyvinylchlorid ergeben $Q \approx 4-6$ cal/g und 0,6% Dichtedifferenz (Jaeckel)

[6]) Gewisse Hochpolymere zeigen sehr hohe Schmelzwärmen, z. B. das Polyurethan (E. Jenckel, Kolloid-Z. **120**, 22, 1951). Dies könnte als Widerspruch erscheinen, sofern man in solchen Fällen annehmen würde, daß das Unverstreckte amorph, das Verstreckte völlig kristallin ist. Tatsächlich wird der Unterschied zwischen den beiden Phasen wesentlich geringer sein derart, daß das Verstreckte nur etwas besser kristallin oder die Kristallite etwas besser geordnet sind. Die Umwandlungswärmen entsprechen dieser kleineren Differenz.

Tabelle I

Berechnet aus den kritischen Daten	Erwartet aus dem Experiment, bzw. molekularen Abschätzungen
$b = 0{,}75$ $(\Delta l/l)_{max} = 135\%$	$(\Delta l/l)_{max} = 145\%$
$a = 1 \cdot 10^{-5}$ Dyn/Segment	$a \sim 10^{-5}$ Dyn/Segm.
$R' = 1 \cdot 10^{5}$ Dyn/mol °C cm²	$R' = 10 \cdot 10^{5}$ Dyn/mol °C cm²

In Anbetracht des groben Modelles hat es zunächst keinen Sinn, aus dem Unterschied der R'-Werte const in der Quasi-Van der Waalsschen Gleichung in Energie- und Entropiemechanismen aufteilen zu wollen.

Der Phasenbegriff

In dem angewendeten Modell werden der verstreckte Anteil einerseits, das noch Unverstreckte andererseits gleichsam als „Phasen" im Sinne der Thermodynamik behandelt. Der Phasenbegriff ist an sich etwas unscharf, bei Hochpolymeren aber treten noch besondere Fragen auf, vor allem dann, wenn die hochpolymere Substanz „partiell kristallin" ist.

Sicher versagen alle Überlegungen, in denen in normaler Art versucht wird, ein teilweise kristallines hochpolymeres Material als ein Koexistenzphänomen von kristallinen und amorphen Anteilen in Mischung zu betrachten, etwa wie bei in Flüssigkeit schwimmenden Kriställchen[7]). Ein chemisches Potential läßt sich ja nur scharf definieren, wenn — gemäß den Regeln der statistischen Thermodynamik — die Mittelwertsbildung über praktisch unendlich viele Bauelemente erfolgen kann. Die kristallinen Bereiche im Hochpolymeren bestehen jedoch jeweils nur aus einer relativ kleinen Zahl von Bausteinen und gehen zudem kontinuierlich in das Amorphe über, wobei die amorphen Bereiche keineswegs völlig ungeordnet, d. h. im wahren Sinne des Wortes amorph sind.

Diese Bedenken spielen jedoch im vorliegenden Fall keine Rolle. Und das ist sehr wesentlich. Die Mittelwerte beziehen sich hier jeweils auf das gesamte verstreckte Gebiet bzw. unverstreckte Gebiet, gleichgültig ob dieses partiell kristallin ist oder nicht. Die Mittelung erfolgt im Falle des partiell-kristallinen Zustandes über „Amorphes" *und* die „Kriställchen". Die Mittelung erfolgt also stets über eine Zahl von Elementen, die praktisch — wie gefordert — beliebig groß gestaltet werden kann; denn man kann die zu verstrekkenden Bänder entsprechend vergrößern[8]).

Wir werden jedoch im weiteren sehen, daß wir es trotzdem nicht mit dem üblichen thermodynamischen Phasenbegriff zu tun haben[9]). Der thermodynamische Phasenbegriff bezieht sich auf Gleichgewichtszustände, hier jedoch liegen thermodynamisch keine Gleichgewichtszustände vor. Die Behandlung der Kaltverstreckung ist daher im strengen Sinne auf thermodynamischer Basis nicht möglich, sie wird es allenfalls durch Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse[10]).

Die Irreversibilität der Kaltverstreckung

Das System Flüssigkeit—Dampf z. B. stellt ein echtes thermodynamisches Gleichgewichtssystem dar, d. h. eine geringe Unterschreitung des Dampfdruckes führt zu weiterer Verdampfung von Flüssigkeit, eine geringe Überschreitung zur Kondensation. Bei der Kaltverstreckung ergibt sich zwar für eine gewisse Spannung (Koexistenzspannung) das Auftreten der zwei „Phasen" verstreckt und unverstreckt nebeneinander, und es verursacht jede kleine Erhöhung des Zuges über die „Koexistenzspannung" hinaus eine weitere Überführung von Material in den verstreckten Zustand. Eine Unterschreitung der Koexistenzspannung, ja sogar der völlige Wegfall von jeglicher Zugspannung, führt jedoch keineswegs zur spontanen Desorientierung der einmal verstreckten Anteile. Es tritt also der Ablauf des Vorganges nur in einer Richtung ein. Man kann zwar mittelbar durch Erwärmen der Folie die verstreckten Bereiche wieder in einen fast vollständig ungeordneten Zustand überführen und dann erneut die Kaltverstreckung ablaufen lassen. Eine direkte Desorientierung aber scheint nur möglich durch Anwendung einer entsprechenden — übrigens experimentell sehr schwierig auszuführenden — Stauchung. Die Kaltverstreckung ist also im strengen Sinne der Thermodynamik nicht reversibel.

Es gibt hierfür in der Physik der Materie weitere Beispiele. Das bekannteste davon ist die ferromagnetische Hysteresis. In geeigneten Ferromagneticis (Dauer-

[7]) Vgl. Diskussion zum Referat Hermans, Kolloid-Z. **120**, 9 (1951).

[8]) Bei thermodynamischen Betrachtungen über die Koexistenz zweier Phasen denkt man sich einen Bereich in unmittelbarer Umgebung der Berührungsfläche der beiden Phasen herausgeschnitten. Das Volumen dieses Bereiches läßt sich dann stets klein gegen die Gesamtmengen der beiden Phasen halten. Bei der Kaltverstreckung müßte die Übergangsstelle ausgenommen werden. Es ist nicht so leicht möglich, das Volumen der Übergangsstellen gegenüber den nicht verstreckten und verstreckten Anteilen ebenso klein zu halten wie bei einem Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht das Volumen der Grenzschicht gegen das Gas- bezw. Flüssigkeitsvolumen.

[9]) Vgl. hierzu die interessanten Ausführungen von Wolfgang Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 1 (1942) „Stasenbegriff".

[10]) Aber auch nur dann, wenn man diese in einem erweiterten Sinne auffaßt, als es heute allgemein geschieht. S. weiter unten.

magneten) wird durch Anlegung eines magnetischen Feldes ein magnetisches Moment erzeugt, das nur mit Hilfe eines geeigneten Gegenfeldes (Koerzitivkraft!) wieder zum Verschwinden gebracht werden kann. Übrigens hier wie dort ist isotherm der Ausgangszustand nur durch eine spezielle Verformungsart zu erreichen[11]).

Thermodynamische Gleichgewichte werden durch die Bedingung festgelegt, daß die chemischen Potentiale beider Modifikationen gleich sind. Die Einstellung der Gleichgewichte aber geschieht durch kinetische Prozesse. Verändert man einen Intensitätsparameter, z. B. die Temperatur oder den Druck, so wird von den im Material dauernd stattfindenden Platzwechseln (Fluktuation) ein Teil bevorzugt in der Richtung stattfinden, die zur Anpassung an den neuen Gleichgewichtszustand führt. Im allgemeinen ist die Zahl dieser „gesteuerten" Platzwechsel sehr gering im Vergleich zu den statistischen „ungesteuerten"[12]). Bei normaler niedermolekularer Materie ist meist die Zahl der statistischen Platzwechsel außerordentlich groß, z. B. im System Gas—Flüssigkeit. Die Gleichgewichtseinstellung wird also von selbst ablaufen und ziemlich rasch erfolgen. Die Thermodynamik interessiert sich für diese zeitlichen Vorgänge nicht, sie interessiert sich nur für die Endzustände.

Wenn nun die statistischen Platzwechsel immer seltener werden, z. B. bei Abkühlung des Systems etc., so beansprucht eine Gleichgewichtseinstellung immer längere Zeit (eine bekannte Erfahrung z. B. an hochpolymeren Systemen). Es kann sogar so weit gehen, daß praktisch statistische Platzwechsel von genügender Größe überhaupt nicht mehr vorkommen und die Einstellung nach dem Gleichgewicht hin dann völlig behindert ist. Dieser Fall liegt bei allen Gläsern vor, bei denen man dann von „eingefrorenen thermodynamischen Ungleichgewichten" spricht. Der Zustand bei Zimmertemperatur, d. h. Lage und Verkopplung der Bausteine, entspricht dann im wesentlichen noch dem echten thermodynamischen Gleichgewicht in der Glasschmelze[13]). Es gibt aber darüber hinaus Fälle, bei denen Platzwechselvorgänge von genügendem Ausmaß normalerweise zwar ebenfalls nicht stattfinden können, wohl aber solche durch äußere Einwirkungen sich noch erzwingen lassen.

Und genau diesen Fall, den Fall, daß eine Umwandlung allein durch solche erzwungene „gesteuerte" Platzwechsel stattfindet, haben wir hier vorliegen. Koexistenzspannungen bei der Kaltverstreckung können also keinesfalls im strengen Sinne der klassischen Thermodynamik aufgefaßt werden, es sind vielmehr die Spannungswerte, die jeweils gerade ausreichen, die notwendigen gesteuerten Platzwechsel zu erzwingen. Die „Koexistenz" betrifft also nicht thermodynamische Gleichgewichtszustände, sondern Übergänge zwischen auf diese Art einander zugeordneten thermodynamischen Ungleichgewichten. Eine überraschende Feststellung dabei aber ist die, daß offenbar auch dann noch formal bestimmte Beziehungen erhalten bleiben, die man für echte thermodynamische Größen abgeleitet hat.

Der Sinn thermodynamischer Potentiale im Falle von Ungleichgewichten.

Das thermodynamische Potential, bzw. die freie Gibbssche Enthalpie G ist eine Größe, die nach der statistischen Thermodynamik aus der Zustandssumme erhalten wird. Die Besetzungszahl im Phasenraum ist derart geregelt, daß jede Lage mit der Energie U im thermodynamischen Gleichgewicht gemäß dem Boltzmann-Faktor $e^{-U/kT}$ auftritt. G ist eine Größe, die Anordnung und Verkopplung der Teilchen im Gleichgewicht mit der Temperatur beschreibt. Man kann die Situation noch anders betrachten: Die Bausteine der Materie haben (F. H. Müller, Kolloid-Z. **123**, 65 (1951)) die Tendenz, sich so zu aggregieren, daß ihre Gesamtenergie U ein Minimum wird, also die Kraftfelder sich möglichst weitgehend absättigen. Zweitens aber strebt dabei die Materie Zustände der größtmöglichen Unordnung (Entropie S an, die mit der ersten Bedingung noch vereinbar sind. Dies ist der Inhalt der beiden Hauptsätze der Wärmelehre. Die Lagerung der Teilchen findet also so statt, daß eine Funktion $G = U - TS$ einen Minimalwert annimmt.

Die Elementarbausteine in irgendeinem System besitzen nun, auch wenn das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist, immer noch die Eigenschaft, daß die Teilchen irgend-

[11]) Entmagnetisierung durch periodische Felder abnehmender Größe. Das Entsprechende wäre periodische Dehnung und Stauchung mit abnehmender Amplitude.

[12]) Vgl. Prandtl, Physik. Berichte **5**, 167 (1949).

[13]) Das gilt nicht streng, weil die Teilchen näher zusammengerückt sind. Es hängt auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit, allgemein von der Vorgeschichte ab.

wie energetisch miteinander verkoppelt sind, und daß sie eine Anordnung haben. Es muß sich also auch für das thermodynamische Ungleichgewicht eine Gibbssche Enthalpie oder ein chemisches Potential definieren lassen, das dann natürlich anders ist als der Gleichgewichtswert und sich keineswegs mehr mit Hilfe der Boltzmann-Statistik (oder der Quantenstatistiken) berechnen läßt. In diesem Bild ergibt sich die Koexistenz auf folgende Art: Im Falle des Systems Flüssigkeit – Gas liegt in der flüssigen Phase ein Zustand starker energetischer Verkopplung (U groß) bei relativ hoher Ordnung (S klein) vor, während im Gas U praktisch null und dafür S sehr groß ist. Das Gleichgewicht wird also dadurch in seiner Lage bestimmt, daß sich aus einem System mit starker innerer Verkopplung und relativ hoher Ordnung ein anderes mit sehr schwacher innerer Verkopplung und sehr großer Unordnung bildet. So kommt es zur Formulierung der Gleichheit der chemischen Potentiale

$$G_{fl} = G_{gas},\ U_{gas} - U_{fl} = T\ (S_{fl} - S_{gas}).$$

Bei der Kaltverstreckung müssen wir den verstreckten Teilen ebenfalls eine höhere Ordnung (S klein) und eine größere Absättigung der inneren Felder (U groß) zubilligen, während der unverstreckte Anteil weniger geordnet ist (S groß) und eine kleinere innere Energie U, eine schlechtere Absättigung der molekularen Felder besitzen wird. Und das Koexistenzphänomen beruht ebenfalls darauf, daß für den Übergang von verstreckt zu unverstreckt noch genau die gleichen Zusammenhänge erhalten bleiben können, nämlich für die Koexistenz die Formulierung der Gleichheit dieser verallgemeinerten chemischen Potentiale, und für den Übergang eine „Umwandlungswärme" $Q = U_{fl} - U_{gas}$. Die Charakterisierung der Ungleichgewichte durch Angabe des verallgemeinerten chemischen Potentials allein ist jedoch unvollständig. Es muß noch eine zweite Größe hinzukommen. Diese Größe wird etwa in einer charakteristischen Zeit bestehen, mit der das Ungleichgewicht, sich selbst überlassen, in den zugehörigen Gleichgewichtszustand zurückgeht, genauer, diesen bis auf den e-ten Teil erreicht. Diese Zeit kann auch unendlich sein. Dann wäre das Ungleichgewicht stabil eingefroren.

Die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse vermag bisher im wesentlichen solche Vorgänge zu behandeln, bei denen die thermodynamischen Größen für das Ungleichgewicht nur wenig von denen des zugehörigen Gleichgewichtszustandes abweichen, und die charakteristische Zeit endlich ist. Der hier vorgenommene Versuch stellt eine noch allgemeinere Formulierung dar, als sie bisher in der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse üblicherweise angewendet wird. Wir schlagen eine solche Formulierung vor, da offensichtlich durch sie auch dann noch gewisse thermodynamische Beziehungen der Form nach erhalten bleiben, wenn die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand groß sind.

Kinetik des Verstreckungsvorganges.

Sobald die Zeit eine Rolle spielt, muß man zur genaueren Analyse auf die Kinetik des Vorgangs zurückgreifen. Diskutieren wir daher nochmals Abb. 3. Drei typische Erscheinungen sind an ihr zu erkennen:

1. Zum Einsatz des Fließens ist jeweils eine gewisse Überspannung notwendig, die nach Eintritt des Fließens abklingt.

2. Nach Auftreten des Fließens schwankt die Zugspannung auch in dem senkrechten Teil des Dehnungs-Spannungs-Diagramms, und innerhalb dieses Teiles sogar besonders stark. Diese Schwankungen bleiben, wenn auch schwächer, nach vollkommener Verstreckung bestehen. Sie nehmen aber im allgemeinen mit steigender Temperatur ab. Sie sind dagegen nicht vorhanden bis zum Erreichen der Überspannung.

3. Beim gleichen Habitus der Kurven und extrem langsamer Verstreckung stellt man fest[14]), daß trotz der Existenz der senkrechten Teile in den Dehnungs-Spannungs-Diagrammen kein Zweiphasenzustand auftreten muß, sondern die Verstreckung makroskopisch homogen erfolgen kann. Besonders die letzte Erscheinung zeigt, wie detailliert das Phänomen mit der Kinetik und daher mit der zeitlichen Führung des Vorgangs verbunden ist.

Wichtig ist ferner, daß die Kaltverstrekkung leichter bei geringfügig vorgeordnetem Material (statistischer Ausrichtung der Kettensegmente) stattfindet dann, wenn diese parallel zur Zugrichtung liegt, und daß außerdem schon geringe Feuchtigkeitsspuren die Kaltverstreckbarkeit beeinflussen. Nicht nur die Polyamide, sondern auch das Polyvinylchlorid sind im extrem trokkenen Zustand kaum kalt verstreckbar[15]).

[14]) Neueste Beobachtungen von K. Jäckel.

[15]) Diskussionsbemerkungen von A. Matthes und K. R. Goldstein, Kolloid-Z. **120**, 139 (1951).

Offensichtlich wirkt das Wasser — und zwar infolge seines kleinen Molekulargewichts schon bei sehr geringen Konzentrationen[16]) — relativ stark weichmachend, d. h. platzwechselerleichternd. In gleicher Richtung wirkt sich auch die geringe Vorordnung aus[17]), die durch die sogenannte Maschinenrichtung beim Foliengießprozeß zustande kommt. Quer zur Maschinenrichtung geschnittene Folien sind merklich schwerer kaltverstreckbar.

Die erstgenannte Erscheinung einer „Überspannung" vor dem Fließbeginn tritt auch bei Metallen auf, nur ist für diese die Abklingzeit etwa 10000mal kürzer[18]). Für Hochpolymere hängt sie zudem empfindlich vom Wassergehalt ab[19]). Wir möchten meinen, daß diese Tatsachen[20]) darauf hinweisen, daß es sich um eine charakteristische Zeit für das Auftreten einer genügend großen Schwankung handelt, die den Fließprozeß an dem Ort dieser Schwankung einleitet. Normalerweise wird dann diese zuerst entstandene Fließstelle weiterwachsen, da offensichtlich im Übergangsgebiet durch eine gewisse Vorordnung die Chance weiterer Gleitung besonders groß, die für erzwungene Platzwechsel notwendige Zugspannung besonders gering ist.

Der Vorgang der Kaltverstreckung muß unseres Erachtens daher so verstanden werden:

An irgendeiner Stelle im Material tritt statistisch eine genügend große Schwankung auf. An dieser Stelle wird durch die anliegende Zugspannung ein erster Gleitprozeß ausgelöst. Durch diesen entsteht eine gewisse Ordnung in der nächsten Nachbarschaft derart, daß weitere Gleitungen erleichtert werden. Die Zugspannung sinkt. Die Gleitebenen laufen dabei stets typischerweise unter etwa 45°, und erst anschließend drehen sich die molekularen Ketten mit ihrer Hauptrichtung in die Zugrichtung hinein. Die Einleitung des Gleitvorgangs entspricht also modellmäßig gewissermaßen der Vorstellung, die man sich für die Einleitung der Kristallisation, der Bildung von Kristallitkeimen zurechtgelegt hat. Ebenso wie bei der Kristallisation besitzen diese Gleitkeime die Tendenz, weiter zu wachsen. Da jedoch zwei Gleitebenenscharen existieren, wird sich schließlich das verstreckte Gebiet nicht sofort in vollkommenster Ordnung ausbilden. Vielmehr wird es um so detailliertere Überstruktur*) bekommen, je schneller der Vorgang geführt wird. Diese Überstruktur kann sich, da die Zugspannung im verstreckten Gebiet während des Dehnungsprozesses ebenfalls weiterwirkt, durch weiteres Zusammenwachsen von orientierten Bereichen vergröbern. Das Doppelbrechungsverhalten gibt hierfür Hinweise.

Dieses Zusammenfließen geschieht außerdem auch noch nach vollkommener Verstreckung des eingespannten Bandes, und zwar zufällig leichter oder weniger leicht, je nachdem, an welcher Stelle die Vergröberung erfolgt, und ist damit die Ursache für die Schwankung nach völliger Verstrekkung. Bis zum Fließbeginn aber ist kein Grund für Spannungsschwankungen vorhanden. Die Beanspruchung ist rein elastisch, die Kurven sind also glatt.

Auch die Abnahme der Schwankung mit steigender Temperatur, mit Annäherung an den Einfrierbereich des Materials läßt sich zwanglos erklären: In der Nähe der Einfriertemperatur sind thermische Fluktuationen im Material viel häufiger, und damit werden alle Ungleichmäßigkeiten des Materials, insbesondere hinsichtlich der Vorordnung weniger wesentlich. Im erweichten Zustand verläuft dann schließlich die Verstreckung tatsächlich ebenfalls völlig gleichmäßig.

Der Querschnitt eines verstreckten Stükkes der Probe ist wesentlich geringer als der eines noch nicht geflossenen, die spezifische Spannungsbelastung also höher; denn der gesamte Zug über die Probe ist konstant. Die verstreckten Teile sind demnach verfestigt. Offenbar ist diese Verfestigung um so größer — genau wie bei den Metallen beim Übergang vom Einkristall zur Mosaikstruktur — je stärker ein Zerfall in möglichst viele etwas gegeneinander versetzte Ordnungsbereiche beim Vorgang — und damit eine Verkeilung — entsteht.

[16]) Man hat in gewisser Weise versucht, die Weichmacherwirkung in Analogie zur Gefrierpunktserniedrigung mit einer Art Raoultschem Gesetz zu formulieren. Kleine Moleküle sind also besonders wirksam.

[17]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941). In anderer Weise ist die Verminderung der Sprödigkeit beim Polystyrol durch Recken nicht erklärbar. Bei gedehntem Kautschuk vermindert sich die Dämpfung mit steigender Dehnung ebenfalls.

[18]) Vgl. J. Kauffman und W. George, Phys. Rev. **78** (A), 357 (1950).

[19]) Vgl. D. S. Clark u. D. S. Wood, Trans. ASTM, **49**, 717 (1949).

[20]) Insbesondere die Überspannung, deren kurze Abklingzeiten bei Metallen und die Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt bei Hochpolymeren.

*) Blockstruktur mit mehr oder weniger großen Molekülbündeln, s. w. u.

Verläuft die Verstreckung aber rascher, dann wird der orientierte Teil in kleinere Ordnungsbereiche zerfallen, die noch nicht zu größeren Bereichen zusammenwachsen konnten, und man versteht, warum die Spannung bei schnellerem Verstrecken schließlich innerhalb des Kaltverstreckungsbereiches sogar kontinuierlich zunimmt.

Die groben Schwankungen innerhalb des Koexistenzbereiches aber werden einen anderen Grund haben: Beim Verstrecken werden nacheinander etwas verschiedene Ordnungsbereiche — z. B. vom Gießprozeß herrührend — erfaßt, die mehr oder weniger leicht gleiten[21]), und so entsprechende Zugspannungsschwankungen auftreten.

Es kann ein fließender Bereich auch einmal auf eine besonders ungünstig verstreckbare Stelle während des Weiterwachsens stoßen. Dann kommt es vor, daß die Überspannung zur Bildung eines zweiten Keimes an einer anderen Stelle ausreicht, statt daß die bisher fließende Stelle weiterwächst, und nun sind zwei (oder mehrere) Verstrekkungsstellen auf dem Band vorhanden.

Wird die Verstreckung extrem langsam durchgeführt, so besteht schließlich die Chance zur Ausbildung von Gleitstellen (Keimen) an vielen Orten in der Folie gleichzeitig[21a]). Das Fließen beginnt an allen Orten. So kommt es dann zu einem Vorgang, der makroskopisch genau wie eine homogene Verstreckung aussieht und dabei trotzdem für den Verlauf der Zugdehnungs-Diagramme das für die Kaltverstreckung charakteristische senkrechte Kurvenstück beibehält.

Bei zu tiefen Temperaturen reißt die Folie, ehe es zum Kaltverstrecken kommt. Die maximale Zugfestigkeit des Unverstreckten ist dann geringer als die Zugspannung, die zur ersten Bildung eines Gleitkeimes notwendig ist[22]). Man muß aus denselben Gründen bei den Versuchen auch streng darauf achten, daß beim Schneiden der Bänder keine Kerben entstehen.

Das Phänomen der Kaltverstrekkung und das Verhalten einer hochpolymeren Substanz wird also in detaillierter Weise von den Schwankungserscheinungen beherrscht. Der Ablauf des physikalischen Prozesses hängt im einzelnen davon ab, wie die Verformung des Materials zeitlich im Verhältnis zu den für das Material charakteristischen, materialeigenen Zeitkonstanten geführt wird.
Substanzen, bei denen eine relativ ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Gleitstellen vorliegt, bei denen also leicht beim Verstrecken an vielen Stellen Gleitkeime auftreten, werden sich im Zugdehnungs-Diagramm von vornherein ähnlich verhalten wie das extrem langsam verstreckte Polyvinylchlorid. Wir glauben auf diese Weise nun die Erklärung dafür zu haben, warum z. B. gewisse Eiweißfasern wie die Tiolanfaser [Kolloid-Z. **113**, 91 (1949)] Zugdehnungs-Diagramme liefern, die den in Abb. 3 gezeigten außerordentlich ähnlich sind, obwohl man keine „Zweiphasen"-Verstreckung feststellen kann[23]).

Schlußbemerkung

Es scheint also, als ob die durch die Experimente über Kaltverstreckung und die gewählte Art der Diskussion sich ergebenden Faktoren Anlaß zu viel allgemeineren Schlußfolgerungen sind. Insbesondere war es bisher üblich und hat sich bewährt, in der Physik der Materie 1. gewisse Eigenschaften zu diskutieren, die nur von Mittelwerten abhängen, etwa die thermodynamischen Größen, und daneben 2. eine Gruppe von Eigenschaften zu diskutieren, die nur von Platzwechseln, von Schwankungsgrößen der Mittelwerte abhängen; die kinetischen Eigenschaften. Die Hochpolymeren zwingen uns nun zu der Erkenntnis, daß eine solche Trennung streng nicht möglich ist, daß bei den Betrachtungen also beide Faktoren gleichzeitig zu berücksichtigen sind. Die bisherige Trennung in die beiden Eigen-

[21]) In Hochpolymeren sind immer Ungleichmäßigkeiten dieser Art vorhanden. Man kann sie durch Temperieren egalisieren, und wir finden, daß derart egalisierte Folien sich nur relativ schwer kalt verstrecken lassen. Auch diese Erscheinung paßt zwanglos zu dem Bild.

[21a]) Es muß dazu also angenommen werden, daß die Aktivierung für Bildung eines Gleitkeimes umso kleiner ist, je langsamer verformt wird, eine durchaus begründbare Annahme.

[22]) Vgl. hierzu Deutung der hohen Sprödigkeiten von hochpolymeren amorphen Gläsern. F. H. Müller, Kolloid-Z. **123**, 65 (1951).

[23]) Es sei hier nochmals auf die Arbeit von L. Hermanns, Text. Res. J. **19**, 61 (1951), hingewiesen. H. hat den Verlauf von Zugdehnungs-Diagrammen für Zellulosefasern dadurch gedeutet, daß er die Volumenkorrektur gemäß van der Waals in das Hookesche Gesetz einführte. Auf die Kraftkorrektur verzichtete er. Erst durch sie wird aber die Erklärung der Kaltverstreckung möglich, und es scheint uns, daß die Kraftkorrektur überhaupt für die Dehnungsdiagramme aller Art ebenso wichtig ist wie die Volumenkorrektur.

schaftsgruppen stellt also nur eine in vielen Fällen gut bewährte Vereinfachung dar, besonders für das Verhalten der niedermolekularen Materie[24]).

Darüber hinaus ergeben sich neue Gesichtspunkte, das Problem der thermodynamischen Ungleichgewichtszustände zu fassen.

Es dürfte berechtigt sein, die kinetischen Vorgänge der Kaltverstreckung, insbesondere hinsichtlich des Übergangs von unverstreckt zu verstreckt, in naheliegender Weise mit Hilfe der hierzu besonders geeigneten Kinematographie zu untersuchen[25]).

Zusammenfassung:

Weitere Beobachtungen über die Kaltverstreckung an Polyvinylchloridbändern führen zu einem ziemlich klaren molekularen Bild des Vorganges.

Die gewonnenen Vorstellungen sind offensichtlich von viel allgemeinerer Bedeutung für das Verhalten der Materie. Z. B. zeigen Metalle in vieler Hinsicht ganz ähnliche Erscheinungen. Der Vorgang ist irreversibel. Er ist dem Auftreten von erzwungenen Platzwechseln zuzuschreiben. Er entspricht damit einer zähelastischen Hysterese, völlig vergleichbar der magnetischen Hysterese.

Es wird die Möglichkeit, thermodynamische Nichtgleichgewichte durch ein verallgemeinertes thermodynamisches Potential zu charakterisieren, diskutiert. Zur vollständigen Charakterisierung muß jedoch eine Zeitkonstante hinzugenommen werden, d. h. das klassische thermodynamische Begriffssystem wie bei der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse durch den der Thermodynamik fremden Begriff der Zeit erweitert werden.

Man stellt fest, daß gewisse Gesetze der klassischen Thermodynamik zum mindesten formal bestehen bleiben.

Vorgänge wie die der Kaltverstreckung sind nur zu verstehen, wenn man, anders bisher meist üblich, nicht nur den Zustand oder die Kinetik der Materie, sondern beides zugleich berücksichtigt.

Darüberhinaus ergeben sich gewisse Parallelen zum Kristallisationsprozeß: Keimbildung, Wachstum.

[24]) Man vergleiche hierzu z. B. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, II, 1 (Leipzig 1943).

[25]) In Zusammenarbeit mit der Forschungsabteilung des Institutes für Film und Bild in Göttingen sind die entsprechenden Filmaufnahmen im Gange.

Diskussionsbemerkungen:

Kast (Krefeld). Die Zustandsbetrachtungen von Herrn Müller zeigen, daß das Zwei-Phasen-Gebiet (verstrecktes und unverstrecktes Material) erst nach Überschreitung einer bestimmten Verstreckung verlassen wird. Auch kurz vor dem Erreichen dieser Grenze müssen noch unverstreckte Bereiche existieren. Tatsächlich haben wir auch bei ziemlich hochverstreckten Borsten aus Polyamiden noch einzelne Gebiete mit sehr geringer Orientierung nachweisen können, die von der Größenordnung aller Querschnitte ab Röntgenstrahlbündel (etwa 0,4 mm²) waren.

Im Folgenden bringen wir einige ausgewählte Arbeiten, die auf der Rheologentagung in Berlin, Okt. 1951 vorgetragen wurden. Die Kolloid-Zeitschrift wird in nächster Zeit ebenso Arbeiten des Fachausschusses Verfahrenstechnik VDI. Arbeitsausschuß Rheologie, Leitung Prof. Dr. H. Kroepelin zur Veröffentlichung bringen. Die Redaktion

Die Relaxations-Korrektur in der Kapillar-Viskosimetrie*)

Ein Beitrag zur Frage der Normung von Begriffen und Bezeichnungen

Von Hans Fromm, Universität Mainz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. Dezember 1951)

1. Eigenschaft, Gesetz und Kenngrößen einer physikalischen Anordnung

Eine Eigenschaft einer physikalischen Anordnung (z. B. eines Stoffes) tritt durch ein Gesetz in Erscheinung, nach dem meßbare veränderliche Größen zueinander in Beziehung stehen. Erforschung der Eigenschaft bedeutet Ermittelung des Gesetzes.

Die Art der Eigenschaft ist festgelegt durch die Art der veränderlichen Größen, die in dem Gesetz wirksam sind. Sind z. B. nur zwei veränderliche Größen a und b wirksam, so wird die Eigenschaft (a, b) immer durch ein Gesetz

$$a = f(b) \qquad (1)$$

(a = Funktion von b) darstellbar. Nimmt dies etwa die lineare Form

$$a = c \cdot b \qquad (1a)$$

an, so läßt sich die Eigenschaft völlig durch die konstante Größe

c = Eigenschafts-Kennwert

kennzeichnen.

Sucht man nun in einer Anordnung (Stoff), in der die Veränderlichen a und b eine Rolle spielen, nach der Eigenschaft (a, b), so hat dies nur einen Sinn, wenn sich ein Gesetz (1) für alle möglichen Fälle als gültig erweist. Anderenfalls muß mindestens eine dritte Veränderliche (s) mit in Betracht gezogen werden, also z. B. ein Gesetz

$$a = f(b, s) \qquad (2)$$

angenommen werden. Als lineare Formen kommen hier etwa

$$a = C \cdot b + d \cdot s \qquad (2a)$$

oder z. B.

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, Oktober 1951.

$$a = C \cdot b + D \cdot \frac{db}{ds} \qquad (2b)$$

in Betracht. Es treten also mindestens zwei Eigenschafts-Kennwerte C und d bzw. C und D schon in der linearen Form auf.

Es verdient bemerkt zu werden, daß der Kennwert C nicht notwendig mit dem c in (1a) identifiziert werden muß. Aber es bietet häufig Vorteile, die Teileigenschaft C als wesensgleich mit der Totaleigenschaft c zu betrachten. Andererseits muß man sich hüten, das Verhältnis a:b, das nach (1a) den Kennwert c ergibt, auch bei Gültigkeit von (2a) oder (2b) allgemein als eine Kenngröße zu betrachten; denn nur bei besonderen Versuchsbedingungen ergibt sich hier der Wert C. Derartige Fehler kommen in neuen Wissensgebieten immer wieder vor und geben Rätsel auf, bis man ihre Ursache erkannt hat. Besonders bei der Normung von Begriffen und Bezeichnungen aber ist es wichtig, sich darüber klar zu sein, daß z. B. das Verhältnis a:b nicht unter allen Umständen zur Definition einer Kenngröße (a:b = c) brauchbar ist, auch dann nicht, wenn sonst eine Linearität des Gesetzes besteht.

Eine Kenngröße der Eigenschaft einer physikalischen Anordnung (eines Stoffes) kann nur aus dem Gesetz der Anordnung definiert werden. Eine Meßvorschrift kann nicht Grundlage einer Definition sein, sondern muß umgekehrt aus der Definition abgeleitet werden.

Im Gebiet der Rheologie ist hierzu das Beispiel der „Viskosität" eines Stoffes von besonderem Interesse. Als veränderliche Größen treten hierbei die Schubspannung τ und die Schiebungsgeschwindigkeit γ*) auf, wobei z. B.

$$\gamma_{xy} = \frac{\delta v_x}{\delta_y} + \frac{\delta v_y}{\delta_x}$$

die Komponente bezogen auf das x-y-Kreuz ist.

Soweit ein lineares Gesetz in Betracht kommt, läßt sich die Viskosität durch einen dynamischen „Viskositätswert" η_N kennzeichnen oder durch den Kehrwert $1/\eta_N = \varphi$, den man „Fluidität" nennt. Als einfachste Beziehung betrachtet man die vom Typus (1a):

$$\gamma = \frac{1}{\eta_N} \cdot \tau = \varphi \cdot \tau \qquad (3)$$

Die physikalische Anordnung ist hier durch den Stoff selbst als völlig bestimmt zu betrachten, wobei chemische Zusammensetzung, struktureller Aufbau, Gefüge usw. eine Rolle spielen mögen.

Ein Stoff, für den die Beziehung (3) bei allen Versuchsbedingungen gilt, die den Stoff, d. h. die Anordnung nicht verändern, heißt eine Newtonsche Flüssigkeit und für ihn die Beziehung (3) das Newtonsche Gesetz. Für ihn gibt also $\gamma/\tau = \varphi$ die Kenngröße. Auch eine nicht-lineare Beziehung

$$\gamma = f(\tau) \qquad (3a)$$

kann das Gesetz einer rein-viskosen Flüssigkeit sein, wenn sie nur wieder für alle Versuchsbedingungen in gleicher Weise gilt. Bei ihr hängt das Verhältnis $\gamma:\tau$ noch von der Schubspannung τ ab.

Es gibt aber auch viskose Flüssigkeiten, die bei verschiedenen Versuchsbedingungen auf verschiedene Verhältnisse $\gamma:\tau$ führen, auch wenn man auf gleiche Schubspannungen zurückführt, z. B. auf den Grenzfall $\tau \to 0$. Es ist z. B. bekannt, daß Flüssigkeiten mit großer Relaxationszeit T zu verschiedenen Ergebnissen führen, wenn man Versuche mit dem Couette-Gerät und dem Kapillar-Viskosimeter nach Gl. (3) bzw. (3a) auswertet. Es wäre aber unkorrekt zu sagen, daß sich verschiedene Viskositätswerte η_N ergäben, vielmehr muß man folgern, daß man mit dem Verhältnis $\gamma:\tau$ nicht ohne weiteres eine Viskositätskenngröße erfaßt, und es bleibt die Frage offen, welche Bedeutung das Verhältnis überhaupt hat und in welcher Beziehung es zu einer Viskositätskenngröße steht.

Das Vorhandensein einer Relaxation weist nun auf eine Elastizität des Stoffes hin, d. h. es liegt ein elasto-viskoser Stoff vor, zu dessen Kennzeichnung auch bei linearem Gesetz mindestens zwei Größen erforderlich sind, ein neuer Viskositätswert η und ein Schubmodul G. Als dritte Veränderliche tritt die Zeit t auf, und die Überlagerung viskoser und elastischer Verformung unter Wirkung der Schubspannung führt auf die Form:

$$\gamma = \frac{1}{\eta} \cdot \tau + \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} \qquad (4)$$

Ein Stoff, der bei allen Versuchsbedingungen der Beziehung (4) folgt, heißt eine Maxwellsche Flüssigkeit und die Beziehung (4) dann das Maxwellsche Gesetz. Dieses gibt man häufig auch in der Relaxationsform

$$\tau = \eta \cdot \gamma - \frac{\eta}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} \qquad (4a)$$

an, wobei in der Abkürzung $\eta/G = T$ die Relaxationszeit in Erscheinung tritt.

*) In dieser Arbeit ist γ also ein Geschwindigkeitsgefälle.

Das Gesetz (4) hat die Form (2a) und findet eine Analogie z. B. in dem Verhalten einer elektrischen Anordnung, die aus einem gewundenen Drahte mit dem Ohmschen Widerstande r und der Selbstinduktivität L besteht. Spannung u, Stromstärke i und Zeit t sind dabei durch das Gesetz

$$u = ri + L\frac{di}{dt} \qquad (4b)$$

verknüpft. Entsprechend zeigt sich Übereinstimmung in den Ergebnissen: Messung mit Gleichstrom ($\frac{di}{dt} = 0$) gestattet Auswertung wie nach dem Ohmschen Gesetz $\frac{u_=}{i_=} = r$. Ihr entspricht die Messung mit dem Couette-Viskosimeter bei gleichbleibender Geschwindigkeit, nachdem sich Beharrungszustand eingestellt hat, also auch Vorgeschichtseinflüsse durch Relaxation ausgeschaltet sind; man kann also ohne weiteres die Kenngröße $\frac{1}{\eta} = \frac{\gamma_=}{\tau_=}$ bestimmen.

Messung mit Wechselstrom von der Frequenz ω führt bekanntlich auf die Beziehung:

$$\frac{U}{J} = R = r \cdot \sqrt{1 + (\frac{L}{r}\omega)^2},$$

worin U und J die Scheitelwerte (bzw. Effektivwerte) von Spannung und Strom bedeuten. Ihr entspricht eine Messung bei einer erzwungenen Schwingbewegung im Couette-Viskosimeter, welche zunächst eine „Scheinviskosität" liefert, die wie der „Scheinwiderstand" R von der Frequenz, d. h. von den besonderen Versuchsbedingungen abhängig ist und daher nicht als Kenngröße der Anordnung (des Stoffes) gewertet werden darf. Wie man aber aus zwei Messungen R_1 (ω_1) und R_2 (ω_2) die Kenngrößen r und L einzeln bestimmen kann, so ist auch die Bestimmung der beiden Größen η und T aus mehreren Messungen am schwingenden Couette-Viskosimeter (wenigstens bei großen Relaxationszeiten) möglich[1]).

[1]) Über Messungen solcher Art vgl.:
a) H. Fromm, Laminare Strömung Newtonscher und Maxwellscher Flüssigkeiten. Z. f. angew. Math. u. Mechanik 28, S. 43—54 (1948).
b) E. Pieruschka, Die mathematischen Grundlagen zu einer Meßmethode des Schubmoduls zäher Flüssigkeiten. Z. f. angew. Math. u. Mechanik **31**, S. 83 — 92 (1951).
c) H. Fromm und W. Hartung, Messung des Schubmoduls zäher Flüssigkeiten. „Technik" **7**, S. 126 bis 130 (1952).

Auch Ein- und Ausschaltvorgänge führen nicht ohne weiteres auf die Kenngrößen, sondern auf irgendwelche versuchsbedingten Größen, welche nur dann Rückschlüsse auf die Kenngrößen gestatten, wenn man die Beziehungen zu diesen kennt.

Von besonderem Interesse ist hier die Messung mit dem Kapillar-Viskosimeter. Auch wenn man die Flüssigkeit im Einlaufgefäß ausruhen lassen kann, so tritt doch mit dem Übergang ins Rohr und der allmählichen Ausbildung der Poiseuilleschen Strömung eine Veränderung des Bewegungszustandes auf, die mit einer Relaxation verbunden ist. Diese tritt mit der neu eintretenden Flüssigkeit immer wieder neu auf, bleibt also auch im „Beharrungszustande" der Gesamtanordnung bestehen und wirksam. Daher kommt die Abweichung der Auswertung gegenüber der Couette-Messung, wenn man die Beziehung (3) an Stelle von (4) benutzt. Das Fließen in der Kapillare stellt gewissermaßen einen dauernden Einschaltvorgang im Beharrungszustande dar.

2. Gesetz der Kapillarströmung Maxwellscher Flüssigkeiten

Bei Voraussetzung der Maxwellschen Beziehung (4) kann man den Vorgang der Kapillarströmung rechnerisch erfassen, indem man ähnlich wie bei der Entwicklung der Bernoullischen Strömungsgleichung eine Energiebilanz aufstellt. Nach dem Arbeitssatz der Mechanik ist die Arbeit A_a der äußeren Kräfte an einem System gleich der Zunahme ΔW der Wucht W (kinetischen Energie) des Systems und der zu seiner Verformung notwendigen Arbeit A_F:

$$A_a = \Delta W + A_F, \qquad (5)$$

wobei die Verformungsarbeit A_F in einen irreversiblen Anteil A_η und einen elastischen Anteil A_{el} aufgeteilt werden kann und letzterer wieder in Kompressionsarbeit A_K und Gestaltungsarbeit A_G, also

$$A_F = A_\eta + A_{el} = A_\eta + A_K + A_G \qquad (6)$$

Nun leuchtet es ein, daß auch bei einer Maxwellschen Flüssigkeit die Strömung durch eine Kapillare am Einlauf aus einem weiten Gefäß eine über den Rohrquerschnitt nahezu gleichbleibende Geschwindigkeit v_m besitzt, im Rohr aber ihr Strömungsprofil allmählich verändert unter asymptotischer Annäherung an eine bestimmte Grenzform der Strömung. Mit zunehmender Annäherung wird aber die Strö-

mung immer mehr parallel, wenn sie, wie hier vorauszusetzen ist, im laminaren Bereich bleibt. Daher verschwindet in einer inkompressiblen Strömung allmählich die Änderung $\frac{d\tau}{dt}$ der Schubspannung. Nach (4) nähert sich also das Strömungsbild der Flüssigkeit immer mehr dem einer Newtonschen Flüssigkeit (3), d. h. die Grenzform der Strömung ist auch hier die bekannte Poiseuillesche Strömung. Eine genaue Untersuchung lehrt überdies, daß der Druck über den Querschnitt unveränderlich[2]) ist (abgesehen von dem statischen Einfluß der Wichte).

Beim Austritt aus der Kapillare in ein weites mit der gleichen Flüssigkeit gefülltes Gefäß sei wie üblich angenommen, daß infolge Strahlbildung eine Aufzehrung der kinetischen Energie in Wärme stattfindet.

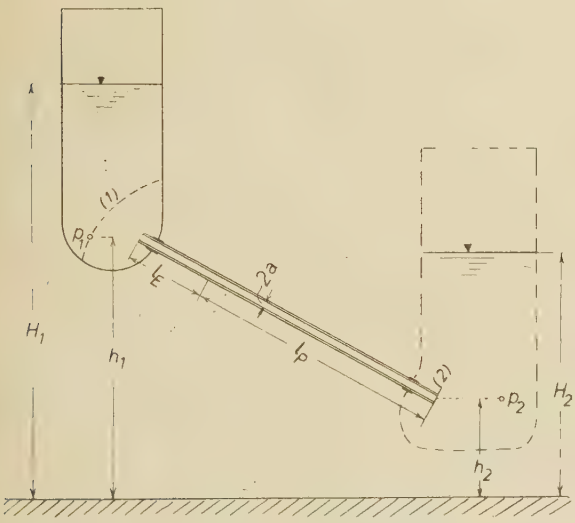


Abb. 1 : Schema des Kapillar-Viskosimeters

[2]) Zu einer nicht gleichmäßigen Druckverteilung über den Querschnitt gelangte der Verfasser (vgl. Fußnote 1a) mit der Annahme, daß die Drehung des Flüssigkeitsteilchens gegenüber der Spannung einen Einfluß auf die Spannung habe, der im Stoffgesetz begründet liegt. Man kann zwei Arten Maxwellscher Flüssigkeiten unterscheiden:

Maxwellsche Flüssigkeiten erster Art, bei denen ein solcher Drehungseinfluß nicht vorliegt. Dies entspricht der bisher üblichen Annahme, welche auch hier zugrunde liegt und die gleichmäßige Druckverteilung über den Querschnitt ergibt.

Maxwellsche Flüssigkeiten zweiter Art, bei denen die Drehung von Einfluß ist. Die Ungleichmäßigkeit der Druckverteilung wächst mit abnehmendem Schubmodul und mit zunehmender Randschubspannung. Bei diesen Flüssigkeiten könnte die Strukturviskosität mit der Schubelastizität zusammenhängen, wie in obiger Arbeit (1a) gezeigt wurde.

Das gleiche wird für den elastischen Energieanteil gelten, der infolge Abfalles der Schubspannungen ebenfalls frei wird. Dies bedeutet, daß der Druck p_2 im Rohr kurz vor dem Austritt ebenso groß ist wie der Druck im Austrittsgefäß in der Höhe des Austritts, bzw. bei freiem Austritt so groß wie der Luftdruck am Austritt.

Damit sind die Grundlagen für die Durchführung der Berechnung gegeben. Es seien (Abb. 1):

p_1 = Druck im weiten Einlaufgefäß in der Höhe h_1 des Einlaufes, aber entfernt vom Einlauf.
H_1 = Spiegelhöhe im Einlaufgefäß.
p_2, h_2, H_2 = entsprechend für die Auslaufseite,
ϱ = Dichte der Flüssigkeit,
g = Schwerefeldstärke.

Dann gilt:

$$p_1 = \varrho g \cdot (H_1 - h_1);\ p_2 = \varrho g \cdot (H_2 - h_2) \qquad (7)$$

$$p_1 - p_2 = \varrho g\,[(H_1 - H_2) - (h_1 - h_2)] \qquad (7a)$$

Die Energieberechnung werde für die Flüssigkeit zwischen einer Kontrollfläche (1) im Einlaufgefäß und dem Rohrendquerschnitt (2) durchgeführt, und zwar für die Zeit dt, während deren bei (2) ein Volumen

$$dQ = \pi a^2 v_m dt \text{ (a = Halbmesser des Rohres)} \qquad (8)$$

austritt. Beachtet man noch eine (geringe) Kompressibilität durch den Kompressionsmodul K, so findet man als Arbeit

$$A_a = \left[(p_1 + \varrho g h_1) - (p_2 + \varrho g h_2) + p_1 \frac{p_2 - p_1}{K}\right] \cdot dQ \qquad (9)$$

Ferner wird wegen $v_1 \approx 0$ und der Poiseuilleschen Verteilung bei (2) für den Beharrungszustand die Wuchtzunahme:

$$\Delta W = \varrho v^2{}_m \cdot dQ \qquad (10)$$

Diese liefert das bekannte Hauptglied der Hagenbachschen Korrektur. Auch die Kompressionsarbeit hängt nur vom Anfangs- und Endzustande ab und beträgt:

$$A_K = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2K} \cdot dQ\,. \qquad (11)$$

Die Formänderungsarbeit der Schubspannungen liefert unter Verwendung von (4), wenn dV ein Volumenelement des Bereiches zwischen (1) und (2) bedeutet,

$$A_\eta + A_G = \int_1^2 \tau \gamma dt \cdot dV = \frac{dt}{\eta} \cdot \int_1^2 \tau^2 \cdot dV + \frac{1}{G} \int_1^2 \tau d\tau \cdot dV\,. \qquad (12)$$

Das erste Glied liefert die irreversible Arbeit $A\eta$. Man denke die Rohrlänge l in einen Teil l_P, in dem die Poiseuilleströmung praktisch genau verwirklicht ist, und eine Einlauflänge $l_E = l - l_P$ geteilt. Im Bereich l_P liefert die Poiseuillesche Verteilung mit der Anwendbarkeit von (3) und mit (8) das bekannte Hagen-Poiseuillesche Ergebnis:

$$A_{\eta P} = \frac{8\,\eta v_m}{a^2} \cdot dQ \cdot l_P .$$

Da in l_E die Schubspannungen sicher kleiner sind, wird

$$A_{\eta E} = \frac{8\,\eta v_m}{a^2} \cdot dQ\, l_E (1-\alpha) \qquad \text{mit } 0 < \alpha < 1 .$$

Dazu kommt ein Beitrag für den Bereich im Einlaufgefäß, in dem man aus Ähnlichkeitsbetrachtungen setzen kann:

$$dV \sim a^3; \qquad \tau \sim \eta \cdot \frac{v_m}{a}; \qquad dt \sim \frac{dQ}{a^2 v_m} .$$

Mit einer positiven Konstanten c erhält man also:

$$A_{\eta(1)} = \frac{8\,\eta v_m}{a}\, dQ \cdot c .$$

Indem man noch die Einlauflänge dem Rohrdurchmesser proportional annimmt ($l_E = \beta a$), erhält man für die Summe der drei Beiträge:

$$A_\eta = \frac{8\,\eta v_m l}{a^2} \cdot dQ \cdot \left| 1 + (c - \alpha \cdot \beta)\,\frac{a}{l} \right| . \qquad (13)$$

Der Ausdruck

$$k_\eta = (c - \alpha\beta)\frac{a}{l} \qquad (13a)$$

stellt die zweite Hagenbachsche Korrektur dar. Er ist positiv[3]), d. h. $c > \alpha \cdot \beta$.

Neu gegenüber der Newtonschen Flüssigkeit ist nun das zweite Glied in (12). Man beachte

$$d\tau = \frac{\delta\tau}{\delta t}\, dt + \frac{\delta\tau}{\delta l}\, ds ,$$

worin ds = v · dt ein Wegelement bedeutet, und passe die Volumeneinteilung den Stromröhren mit dF und dl als Elementen des Querschnitts und der Länge an, so daß also dV = dF · dl ist und ddQ = dF · ds eine Konstante über die Länge. Wegen der Beharrungsbedingung $\frac{\delta\tau}{\delta t} = 0$ folgt damit:

$$A_G = \frac{1}{G}\int_1^2 {}^{(F)}\!\int \tau\, \frac{\delta\tau}{\delta l}\, ds \cdot dF\, dl = \frac{1}{2G} \cdot \int_1^{dQ}\int_1^2 \frac{\delta(\tau^2)}{\delta l}\, dl \cdot dF\, ds$$

$$= \frac{1}{2\,G}\int^{dQ}\left(\tau_2^2 - \tau_1^2\right) dF\, ds .$$

Da nun $\tau_1 \approx 0$ und $\tau_2^2 \cdot ds$ durch die Poiseuille-Verteilung gegeben sind, ist die Integration allgemein durchführbar und ergibt:

$$A_G = \frac{8}{3}\, T\, \eta\, \frac{v_m^2}{a^2} \cdot dQ \qquad (14)$$

und mit ihm die Relaxationskorrektur.

Benutzt man nun die Energiebilanz nach (5) und (6) in der Form

$$A_a - A_K - \Delta W = A_\eta + A_G ,$$

setzt die Ausdrücke (9; 10; 11; 13; 14) ein und verwendet als dimensionslose Korrekturgrößen

die Höhenkorrektur	$k_h = \varrho g\, \frac{h_1 - h_2}{p_1 - p_2}$
die Kompressionskorrektur	$k_K = \frac{p_1 - p_2}{2\,K}$
die Wuchtkorrektur	$k_W = \frac{\varrho v_m^2}{p_1 - p_2}$
die Dissipationskorrektur	k_η nach (13a)
die Relaxationskorrektur	$k_T = \frac{T \cdot v_m}{3\,l} = \frac{1}{3}\,\frac{T}{T_v}$,

worin $T_v = \frac{l}{v_m}$ die mittlere Verweilzeit im Rohr bedeutet, so findet man das gesuchte Gesetz der Kapillarströmung:

$$(p_1 - p_2) \cdot \left| 1 + k_h - k_K - k_W \right| = \frac{8\eta l v_m}{a^2} \cdot \left[1 + k_\eta + k_T \right| . \qquad (15)$$

Darin ist die Druckdifferenz $(p_1 - p_2)$ durch Gl. (7a) gegeben.

Auflösung nach η liefert:

$$\eta = \frac{(p_1 - p_2)\,a^2}{8\,l\,v_m} \cdot \frac{1 + k_h - k_K - k_W}{1 + k_\eta + k_T} \qquad (15a)$$

oder nach T:

$$T = \frac{3\,l}{v_m} \cdot \left[\frac{p_1 - p_2}{v_m} \cdot \frac{a^2}{8\,\eta\,l}(1 + k_h - k_K - k_W) - (1 + k_\eta) \right| . \qquad (15b)$$

Diese Form kann bei bekanntem η zur Bestimmung von T dienen, wenn T nicht zu klein gegen $\frac{3\,l}{v_m}$ ist, da sonst die eckige Klammer als Differenz zweier fast gleicher Größen erscheint. Die Messung muß sehr genau durchgeführt sein.

Sind die Korrekturen k_K, k_W, k_η, k_T vernachlässigbar klein, so geht (15) mit (7a) in die einfache Poiseuillesche Formel über:

$$\varrho\, g\, (H_1 - H_2) = \frac{8\,\eta\, l\, v_m}{a^2} . \qquad (16)$$

[3]) J. Boussinesq, Comptes Rendus **110**, S. 1160 und **113** (1891) — Vgl. auch: W. Müller, Einführung in die Theorie zäher Flüssigkeiten. S. 59 (Leipzig 1932).

Bei inkompressiblen Flüssigkeiten ($k_K = 0$) kann man nach Boussinesq[3]) setzen: $k_\eta = 0{,}12\ k_W$. Da stets $k_W < 1$ bleibt, so wird $k_\eta < 0{,}12$. Für Newtonsche Flüssigkeiten ($k_T = 0$) kann man also in (15a) näherungsweise

$$\frac{1+k_h-k_W}{1+k_\eta} \approx 1+k_h-(k_W+k_\eta)$$

setzen, worin $k_W + k_\eta = 1{,}12\ k_W = k_{Hag}$ die Hagenbachsche Korrektur bedeutet. So ergibt sich die bekannte Formel:

$$\eta\ \text{Newton} \approx \frac{(p_1-p_2)a^2}{8\,l\,v_m}\cdot\left[1+k_h-k_{Hag}\right]. \quad (17)$$

Im Anschluß hieran ist es zweckmäßig, für Maxwellsche Flüssigkeiten die Korrektur

$$k_M = \frac{k_T}{1+k_\eta}$$

einzuführen. Damit geht (15a) über in:

$$\eta\ \text{Maxwell} \approx \frac{(p_1-p_2)\cdot a^2}{8\,l\,v_m}\cdot\frac{1+k_h-k_{Hag}}{1+k_M}. \quad (18)$$

Als Ergebnis kann festgestellt werden, daß Hagenbachsche Korrektur und Relaxationskorrektur in gleichem Sinne wirken: beide verkleinern das Ergebnis. Vernachlässigung der Relaxationskorrektur führt also auf Werte, die größer als die Kenngröße η sind. Die Korrektur k_T kann beachtliche Werte annehmen, kann aber durch kleine Geschwindigkeiten und große Rohrlängen niedrig gehalten werden.

Zusammenfassung:

Eine Kenngröße der Eigenschaft einer physikalischen Anordnung (eines Stoffes) kann nur aus dem Gesetz der Anordnung definiert werden. Eine Meßvorschrift kann nicht Grundlage einer Definition sein, sondern muß umgekehrt aus der Definition abgeleitet werden.

Die Kapillar-Strömung Maxwellscher Flüssigkeiten erster Art strebt demselben Poiseuilleschen Grenzzustand zu wie die Newtonscher Flüssigkeiten. In der Energiebilanz tritt ein Einfluß der Schubelastizität auf, welcher als eine Relaxationskorrektur in Erscheinung tritt. Das bekannte Strömungsgesetz für Newtonsche Flüssigkeiten kann durch diese Relaxationskorrektur erweitert werden und umfaßt dann die Maxwellschen Flüssigkeiten mit.

Diskussionsbemerkungen:

H. Umstätter (Berlin). Von englischer Seite sind Versuche an Kapillaren gemacht worden; die mittlere Relaxationskorrektur wird null, wenn die Kapillarlänge unendlich wird. Wenn man Messungen mit kurzen und langen Kapillaren ausführt, dann erhält man Unterschiede. Diese machen sich in der Weise bemerkbar, daß, bei Auftragung in der üblichen Weise von Schubspannung gegen Geschwindigkeitsgefälle, man nicht eine Gerade bekommt, sondern in jeder Kapillare eine andere Gerade, d h. sozusagen eine „Viskosität", die von den Kapillarlängen abhängt, so daß die von Herrn Fromm vorgeschlagene Korrektur durchaus in der richtigen Richtung liegt.

Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris

Theorie der Orientierung starrer Teilchen mit Wechselwirkung in einer Strömung*)**)

Rheologische Folgen

Von M. Joly

(Eingangen am 31. Dezember 1951)

Die rheologischen und optischen Eigenschaften einer Suspension gleichartiger, starrer, anisodiametrischer Teilchen in einer laminaren Strömung sind Funktion des von der Strömung erzeugten Orientierungszustandes, der mit einer Orientierungsverteilungsfunktion der Teilchen, einer Orientierungsdichte beschrieben werden kann. Diese Funktion p (φ, θ) (θ ist der Winkel der Achse des Teilchens, mit der Normale zur Strömungsebene durch seinen Schwerpunkt und φ der Projektionswinkel dieser Achse auf der Strömungsebene mit der Strömungsrichtung) kann auf folgende Weise definiert werden: wenn N die Gesamtzahl der Teilchen pro cm³ ist, wird die Zahl der Teilchen, bei denen die Richtung der großen Achsen innerhalb des festen Winkels (φ, θ; $\varphi + d\varphi$, $\theta + d\theta$) liegt, definiert als

$$d^2N = N\,p(\varphi,\theta)\,d\varphi\,d\theta. \quad (1)$$

Beschränkt man sich auf das eigentliche „ebene" Problem, d. h. nimmt man an, daß bei allen Teilchen die große Achse in der Strömungsebene liegt und daß alle Lageveränderungen in dieser Ebene stattfinden, so vereinfacht sich (1) auf:

$$dN = N\cdot p(\varphi)\,d\varphi. \quad (1')$$

Die Bestimmung der Funktion p für den Fall ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen, d. h. bei äußerst verdünnten Lösungen, war Gegenstand zahlreicher Arbeiten [1–8]. Trotz Einführung zahlreicher vereinfachender Hypothesen ist es im allgemeinen unmöglich, die Funktion der Orientierungsverteilung exakt auszudrükken, die Mehrzahl der gegebenen Näherungen

*) Übersetzt von Frl. Fritsch, Berlin-Dahlem.

**) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, Oktober 1951.

bezieht sich auf extreme Werte des Quotienten α von dem Geschwindigkeitsgradienten g und der Konstante der Rotationsdiffusion D. Dennoch konnte mit Hilfe des Mark I Computer [9] eine vollständige zahlenmäßige Berechnung durchgeführt werden, jedoch immer unter der Voraussetzung genügend kleiner Konzentrationen, damit die Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen gegenüber der Wirkung des Lösungsmittels vernachlässigbar bleibt.

Mit der vorliegenden Arbeit soll ein erster ungefährer Anhalt für die Veränderung der Orientierungsverteilungsfunktion infolge der Intensität der Wechselwirkungen zwischen Teilchen gegeben werden. Wir werden insbesondere zeigen, daß sämtliche für den begrenzten Fall einer unendlich kleinen Konzentration aufgestellten Relationen ziemlich weitgehend gültig bleiben unter der Bedingung, daß die Konstante der Rotationsdiffusion, wie sie gewöhnlich definiert wird, durch eine scheinbare Konstante der Rotationsdiffusion, deren Berechnung wir bringen, ersetzt wird. Wir ziehen daraus einige allgemeine Schlußfolgerungen in Bezug auf die Veränderung des Auslöschungswinkels und der Viskosität in Abhängigkeit von Geschwindigkeitsgradient und Konzentration, und wir werden diese Resultate auf die polydispersen Systeme ausdehnen.

Die Orientierungsverteilungsfunktion

Der bequemeren Berechnung halber werden wir uns provisorisch auf den Fall des ebenen Problems beschränken. In diesem einfachen Falle, daß φ den Achsenwinkel eines Teilchens zur Richtung der Strömung bezeichnet, wird die Funktion der Richtungsverteilung durch Gl. (1′) wiedergegeben. Zur Aufstellung der Gleichung, die die Abhängigkeit der Richtungsverteilung wiedergibt, wenden wir das Prinzip der Überlagerung der kleinen Bewegungen auf die Berechnung der Veränderungen von dN (Zahl der Teilchen, deren Achsen in $d\varphi$ enthalten sind) im Laufe der Zeit an, setzen also bis auf den Faktor N $dN \approx \partial p/\partial t \cdot d\varphi$. Anschließend folgen wir einer der Boederschen parallelen Überlegung [3], indem wir nacheinander die sich auf die Strömung $(\partial p/\partial t)_e$ und auf die Brownsche Bewegung beziehenden Ausdrücke $(\partial p/\partial t)_b$ berücksichtigen, fügen jedoch einen Ausdruck hinzu, der die Gesamtheit der Wechselwirkungen darstellt $(\partial p/\partial t)_i$. Man schreibt also:

$$\partial p/\partial t = (\partial p/\partial t)_b + (\partial p/\partial t)_e + (\partial p/\partial t)_i \quad (2)$$

Bei Fehlen der Strömung und der Wechselwirkung ist die Zahl der Teilchen, deren Achsen während der Zeiteinheit unter dem Einfluß der Brownschen Bewegung in positivem Sinne die Richtung φ bis auf den Faktor N überschreiten, $-\ D\ \partial p/\partial\varphi$, wobei D die Konstante der Rotationsdiffusion der einzelnen Teilchen ist. Die Zahl der Teilchen, deren Achsen $\varphi + d\varphi$ im negativen Sinne überschreiten, wäre dann $D\ (\partial p/\partial\varphi + \partial^2 p/\partial\varphi^2\ d\varphi)$. Die Zahl der Teilchen, die nach $d\varphi$ eindringen, wäre demnach $D \cdot \partial^2 p/\partial\varphi^2\ d\varphi$, und demnach wäre

$$(\partial p/\partial t)_b = D \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial \varphi^2} \quad (3)$$

Wenn Brownsche und Wechselwirkung fehlen, werden die Achsen der Teilchen — unter der Einwirkung des Geschwindigkeitsgradienten g mit einer Winkelgeschwindigkeit $w_e\ (\varphi)$ bewegt. ($w_e\ (\varphi)$ ist negativ; unter der Einwirkung der Strömung drehen sich die Teilchen im negativen Sinn, bei passend gewähltem Koordinatensystem). Während der Zeiteinheit passieren nach Richtung φ in positivem Sinne $p(\varphi) \cdot w_e\ (\varphi)$ Teilchen und durch

$$\varphi + d\varphi \qquad p(\varphi) w_e(\varphi) + \frac{\partial}{\delta\varphi} [p(\varphi) w_e(\varphi)] d\varphi.$$

Der Überschuß an Teilchen, die während der Zeiteinheit in $d\varphi$ eindringen, wäre

$$-\frac{\partial}{\delta\varphi}(p \cdot w_e) d\varphi \quad \text{und}$$

$$(\partial p/\partial t)_e = -\frac{\partial (p w_e)}{\partial \varphi}. \quad (4)$$

Bei fehlender Wechselwirkung reduziert sich Gl. (2) auf

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_b + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_e, \quad (2')$$

und wenn einmal der stationäre Zustand hergestellt ist ($\partial p/\partial t = 0$), ist die Funktion der Orientierungsverteilung gegeben durch das Integral von

$$D \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial \varphi^2} - \frac{\partial (p \cdot w_e)}{\partial \varphi} = 0 \quad (5)$$

(mit der Bedingung $\int_0^{\pi} p\, d\varphi = 1$), die nichts anderes ist als die Boedersche Gleichung.

Im allgemeinen Falle ist bei Wechselwirkung zwischen den Teilchen noch eine dritte Möglichkeit zu berücksichtigen. Wir betrachten zunächst den Fall einer vollkommen stabilen Lösung, d. h. bei dem die Teilchen in Suspension keine Neigung haben, sich zusammenzuballen, bei dem das System sich nicht nach der Fällung hin ent-

wickelt, weder spontan noch unter dem Einfluß der Strömung. Die Gesamtheit der Wechselwirkungen, einschließlich der hydrodynamischen Wechselwirkungen und der „sterischen" Behinderungen (empêchements steriques) entspricht dann im großen Ganzen einem gegenseitigen Abstoßen der Teilchen. Das kommt besonders und am häufigsten bei Lösungen mit geladenen Teilchen, wie bei den Polyelektrolyten, vor. Abstoßung zwischen den anisodiametrischen Teilchen ruft leicht Parallelstellungen hervor. Daraus ergibt sich, daß ohne Strömung und ohne Brownsche Bewegung die einzelnen Teilchen der Richtung φ, die anfänglich *nicht* parallel zu ihren Nachbarn stehen, auf Grund der Abstoßung in eine rotierende Bewegung um ihren eigenen Schwerpunkt geraten. Analog der durch die Strömung hervorgerufenen Veränderung von dN beschreiben wir die Zunahme der Zahl der Teilchen in der Zeiteinheit in $d\varphi$, die auf die Einwirkung der Wechselwirkung zurückzuführen ist, mit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_i = -\frac{\partial (p \cdot w_i)}{\partial \varphi} \qquad (6)$$

wobei $w_i(\varphi)$ eine der Gesamtheit der Wechselwirkungen „äquivalente" Winkelgeschwindigkeit ist.

Wir bemerken, daß bei Verwendung einer „fiktiven" Winkelgeschwindigkeit zur Darstellung der zwischen den Teilchen auftretenden Resultante der Wechselwirkungen man auch nicht mehr anzunehmen braucht, daß die Gleichungen der Hydrodynamik bei bestehenden Wechselwirkungen für die Bewegung der Teilchen gültig bleiben; es genügt, wenn dies bei fehlenden Wechselwirkungen zutrifft, also bei sehr stark verdünnten Lösungen; dies gilt ziemlich wahrscheinlich, solange die in Suspension befindlichen Teilchen im Verhältnis zu den Molekülen des Lösungsmittels groß und die Geschwindigkeiten klein genug sind, um die Terme höherer Ordnung unberücksichtigt lassen zu können. Alle auf die Wechselwirkungen zurückzuführenden Abweichungen des theoretischen hydrodynamischen Verhaltens sind in w_i enthalten, selbst wenn sie sich nicht ausdrücken lassen.

Wegen dieser Darstellung der Gesamtheit der Wechselwirkungen durch eine „äquivalente" Winkelgeschwindigkeit der Teilchen der Richtung φ ist die Orientierungsverteilungsfunktion das Integral der Gleichung

$$D \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial \varphi^2} - \frac{\partial (p \cdot w_e)}{\partial \varphi} - \frac{\partial (p \cdot w_i)}{\partial \varphi} = 0, \qquad (7)$$

Wechselwirkung und „äquivalente" Winkelgeschwindigkeit

Zur Berechnung von $w_i(\varphi)$ bedarf es einer zusätzlichen Hypothese. Angenommen, es wäre möglich — annäherungsweise — die Gesamtheit der Wechselwirkungen (einschließlich der hydrodynamischen Wechselwirkungen) zwischen den Teilchen der Richtung θ und seinen Nachbarteilchen durch eine potentielle „äquivalente" Energie $W(\theta)$ darzustellen, sodaß dadurch ein ursprünglich von der Parallelrichtung abgekommenes Teilchen unter dem Einfluß der Nachbarteilchen eine Bewegung mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega(\theta)$ annimmt, definiert durch

$$\frac{1}{2} I \cdot \omega^2(\theta) = W_m - W(\theta) \qquad (8)$$

(Hierbei ist I das Trägheitsmoment des Teilchens um eine senkrechte Achse auf der Bewegungsebene, die durch seinen Schwerpunkt verläuft, und W_m der von $W(\theta)$ im Verlauf der Bewegung des Teilchens erreichte Höchstwert). Mit W_o bezeichnen wir den Mindestwert dieser „äquivalenten" potentiellen Energie. Als absoluten Wert hat man also

$$|\omega(\theta)| = \sqrt{\frac{2}{I}(W_m - W(\theta))}. \qquad (9)$$

Welches der exakte Wert $\omega(\varphi)$ von $\omega(\theta)$ ist, kann man nicht wissen, wenn das betreffende Teilchen die Richtung φ passiert, da die relativen Positionen der benachbarten Teilchen nicht bekannt sind, aber es ist ebenso zulässig, alle Werte von $\omega(\theta)$, die sich mit W_m und W_o vereinbaren lassen, als möglich anzunehmen. So kann man für $|\omega(\varphi)|$ eines gegebenen Teilchens den Mittelwert von $|\omega(\theta)|$ annehmen, also

$$|\omega(\varphi)| = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{I}} \sqrt{W_m - W_o}. \qquad (10)$$

Dieser Wert von $|\omega(\varphi)|$ entspricht einem bestimmten Teilchen, dessen Extrem-Werte potentieller Energie, äquivalent der Wechselwirkung gegenüber den Nachbarteilchen, W_m und W_o richtig definiert sind. Wenn wir also (6) schreiben, wählen wir eine den Wechselwirkungen äquivalente Winkelgeschwindigkeit, die für alle Teilchen der Richtung φ die gleiche ist; es muß also für irgendein Teilchen der mittlere Wert von $|\omega(\varphi)|$ bestimmt werden. Nehmen wir für eine gegebene Anzahl von Teilchen je cm³ als Näherung an, daß die Verteilung mit Bezug auf Entfernung und Richtung einheitlich ist, sodaß W_o (das

dem Maximum an Symmetrie des von einem Teilchen und der Gesamtheit seiner Nachbarteilchen gebildeten Systemes entspricht) im Durchschnitt bei allen Teilchen gleich ist. Die W_m dagegen sind von einem Teilchen zum anderen verschieden und hängen von der Maximalabweichung von der Richtung dieses Teilchens mit Bezug auf die Richtungen seiner Nachbarteilchen ab; die Abweichung selbst ist eine Funktion der Intensität der kinetischen Wärmebewegungen. Es ist also anzunehmen, daß alle Werte von W_m zwischen W_o und einem Maximalwert W_m möglich sind, und daß ihre Verteilung durch die Boltzmannsche Relation gegeben ist. Unter diesen Umständen wird der mittlere Wert von $|\omega(\varphi)|$ ausgedrückt durch

$$\overline{\omega(\varphi)} = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{I}} \frac{\sqrt{kT}}{1 - exp.\frac{W_m - W_o}{kT}} \int_o^{\sqrt{\frac{W_m - W_o}{kT}}} (W_m - W_o)\, d \sqrt{\frac{W_m - W_o}{kT}} \qquad 11)$$

Indem man

$$\psi = \frac{W_m - W_o}{kT} \qquad (12)$$

setzt und demgemäß

$$F(\psi) = \frac{1}{1 - e^{-\psi}} \int_o^{\sqrt{\psi}} e^{-x^2} x^2\, dx \qquad (13)$$

erhält man

$$\overline{\omega(\varphi)} = \frac{4 \cdot \sqrt{2kT}}{3\sqrt{I}} F(\psi) \qquad (14)$$

Die Funktion F (ψ) nimmt zu von 0 auf 0,444, wenn ψ von 0 auf ∞ zunimmt und $\partial F(\psi)/\partial\psi$ monoton von $+\alpha$ auf 0 abnimmt. Tab. 1 enthält einige Werte dieser Funktion. Für die kleinen Werte von ψ F (φ) $\sim {}^1/_3 \sqrt{\psi}$.

Die „äquivalente" Winkelgeschwindigkeit ω_i ist mit $\overline{|\omega(\varphi)|}$ auf folgende Weise verkoppelt: Als absoluter Wert gilt der durch die Wechselwirkungen hervorgerufene Durchschnitt der Winkelgeschwindigkeit für irgendein nach der Richtung φ orientiertes Teilchen $\overline{|\omega(\varphi)|}$, jedoch drehen sich gewisse Teilchen nach zunehmendem, andere nach abnehmendem φ. Da die Abstoßung der anisodiametrischen Teilchen leicht in parallele Richtung zueinander bringt, geschieht die Rotation „im Mittel" in dem Sinne, daß sich der Grad der Parallelstellung der Teilchen erhöht, also nach den Gebieten der Rotationsebene, in denen p am größten ist. Anders ausgedrückt, es gilt annäherungsweise, daß die Wahrscheinlichkeit, ob Rotation nach rechts oder links von φ erfolgt, proportional der Dichte der Orientierung rechts oder links von φ ist. Daraus ergibt sich, daß die scheinbare mittlere Geschwindigkeit der Gesamtheit der zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ orientierten Teilchen sich ausdrücken läßt als:

$$w_i(\varphi) = \xi\, \overline{|\omega(\varphi)|} \cdot \frac{\partial p}{\partial \varphi} \cdot \frac{1}{p} \qquad (15)$$

Hierbei stellt ξ in erster Annäherung eine positive Konstante, die unabhängig von φ ist, dar. Beim ebenen Problem ist also die Funktion der Orientierungsverteilung, nach (7), das Integral der Gleichung

$$(D - \xi\, \overline{|\omega(\varphi)|})\, \frac{\partial^2 p}{\partial \varphi^2} - \frac{\partial (p \cdot w_e)}{\partial \varphi} = 0 \qquad (16)$$

Tabelle I

Werte der Funktion F (φ)

φ	F (φ)	φ	F (φ)	φ	F (φ)
0,0	0,0	1,1	0,298	3	0,415
0,1	0,105	1,2	0,321	3,5	0,4235
0,2	0,149	1,4	0,338	4	0,429
0,3	0,178	1,6	0,354	4,5	0,432
0,4	0,204	1,8	0,367	5	0,435
0,5	0,225	2	0,379	6	0,44
0,6	0,243	2,2	0,388	7	0,442
0,7	0,259	2,4	0,395	8	0,443
0,8	0,275	2,6	0,4035	9	0,4436
0,9	0,287	2,8	0,41	10	0,4438

Scheinbare Konstante der Rotationsdiffusion

Die Gleichungen (5) und (16) unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß D durch

$$D' = D - \xi \frac{4\sqrt{2kT}}{3 \cdot \sqrt{I}} F(\psi) \qquad (17)$$

ersetzt wird, das von p wie von φ gleich unabhängig ist. Es wird also festgestellt, daß die Verteilungsfunktion bei vorhandener Wechselwirkung sich von der Verteilungsfunktion bei fehlender Wechselwirkung nur dadurch unterscheidet, daß D durch D′ ersetzt wird, auch wenn sich dies nicht explicit angeben läßt. Alles verläuft so, als ob die Konstante der Rotationsdiffusion D auf Grund der Wechselwirkung zwischen den Teilchen stets kleiner, d. h. durch eine scheinbare Konstante der Rotationsdiffusion D′ ersetzt würde, die nicht mehr allein Funk-

tion der Dimensionen der Teilchen, der Temperatur und der Viskosität des Lösungsmittels ist, sondern auch von der Konzentration abhängt. Da ψ eine zunehmende Funktion der Konzentration des Kolloids ist, nimmt die scheinbare Konstante der Rotationsdiffusion mit der Konzentration ab, was durchaus der Erfahrung entspricht. Man kann ξ auf folgende Art bewerten: bei einem sehr großen ψ würde die Wechselwirkung zwischen den Teilchen bewirken, daß die Orientierung in der Lösung schon von den kleinsten Geschwindigkeitsgradienten an total wäre. Alle Teilchen wären praktisch ausgerichtet, und die Brownsche Bewegung hätte keine Auswirkung. Der Vorgang verliefe, als ob die scheinbare Konstante der Rotationsdiffusion gleich null wäre. Für ein unendliches ψ wird $F(\psi) = 0{,}444$; setzt man diesen Wert in Gl. (17) ein und läßt $D' = 0$ werden,

ergibt sich $\xi = \dfrac{3\sqrt{I \cdot D}}{1{,}775\sqrt{2kT}}$

bzw. $$D' = D[1 - 2{,}25F(\psi)]. \qquad (18)$$

Man sieht, daß die scheinbare Konstante der Rotationsdiffusion sehr einfach mit ψ zusammenhängt, d. h. sich nach Gl. (12) über eine fiktive Potentialschwelle $U = kT\psi$, die vom Standpunkt der Orientierung der Teilchen aus, der Gesamtheit aller Wechselwirkungen zwischen den Teilchen gleichkommt. Dies ist die Schwelle, die ein Teilchen auf Grund der Wechselwirkungen überspringen muß, um sich um 180° um eine Achse durch seinen Schwerpunkt und senkrecht zur Strömungsebene zu drehen.

Es macht keine Schwierigkeiten, die vorstehenden Überlegungen auf räumliche Fälle auszudehnen. Wenn wir mit Peterlin [6] die verschiedenen Anteile an Teilchenachsen betrachten, die das Raumwinkelelement $d\Omega$ ($d\varphi$, $d\theta$) passieren, wobei J_e der Strömung, J_b der Brownschen Bewegung und J_i der Wechselwirkung entsprechen soll, ergibt sich die Funktion der Verteilung $p(\varphi, \theta)$ durch die Gleichung

$$div\,(J_e + J_b + J_i) = -\frac{\partial p}{\partial t} = 0 \qquad (19)$$

Dabei ist J_e proportional zu p, $J_b = -D\,grad\,p$.

Im ebenen Falle gilt $J_i = \beta \cdot F(\psi)\dfrac{\partial p}{\partial \varphi}$

(β = numerische Konstante.) Da der Ausdruck J_i bei jedem Teilchen an die Anwesenheit benachbarter Teilchen gebunden ist, darf man wohl annehmen, daß im Raumfall J_i auch proportional zu *grad* p wird. Der Ausdruck $D\Delta p$ in der Peterlinschen Gleichung

$$div\,(J_e + J_b) = 0 \qquad (20)$$

ist durch die Bezeichnung $D'\Delta p$ ersetzt, während die anderen Glieder unverändert bleiben. Da aber die direkte Berechnung von D' in diesem Fall nicht einfach ist, werden wir uns in der Folge mit der Approximation für den ebenen Fall begnügen.

Wechselwirkung und Ordnungszustand bei kolloiden Lösungen

Gl. (18) gestattet, die Höhe U der äquivalenten Potentialschwelle aus der Gesamtheit der Wechselwirkungen zwischen einem Teilchen und seinen Nachbarteilchen zu bestimmen, wenn man D' und D durch Experimente, z. B. durch Messung des Auslöschungswinkels (siehe weiter unten) ermitteln kann. Häufig sind diese Wechselwirkungen auch bei sehr schwachen Konzentrationen nicht zu vernachlässigen. Nun läßt die Existenz dieser Potentialschwelle schließen, daß auch bei Wegfall jeglicher Strömung die Momentan-Richtung der Achse eines bestimmten Teilchens nicht immer beliebig ist: sie hängt in gewissem Maße von der Richtung der benachbarten Teilchen ab. Selbst wenn die Lösung im ruhenden Zustand isotrop ist, so herrscht in kleinen Entfernungen ein gewisser Ordnungszustand. Man kann die Tatsache, daß die Teilchen nicht unabhängig voneinander sind, so auffassen, daß in jedem Augenblick nur eine beschränkte Anzahl Teilchen vorhanden ist, die spontan um 180° umzuklappen vermag. Ihre Zahl ist um so geringer, je stärker die Wechselwirkungen sind. Tatsächlich muß für eine solche Rotation die Rotationsenergie, die der thermischen Bewegung entspricht, größer als U sein. Wenn man annimmt, die Teilchen bilden ein kanonisches Ganzes und es gilt das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz für die Verteilung der Rotationsenergie, dann ist die Zahl der Teilchen, für die $E = {}^1/_2 I\omega^2$ zwischen E und E + dE liegt, gleich

$$dN = N \cdot \sqrt{\frac{2I}{\pi kT}} \cdot e^{-\frac{I\omega^2}{2kT}} d\omega,$$

denn im Falle des ebenen Problems entspricht die Rotation einem Freiheitsgrad. Demzufolge ist der Anteil der Teilchen, deren Rotationsenergie höher ist als U, gleich

$$\Pi = \sqrt{\frac{2I}{\pi kT}} \int_{\sqrt{\frac{2U}{I}}}^{\infty} e^{-\frac{I\omega^2}{2kT}} d\omega$$

oder wegen

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{I\omega^2}{2kT}} d\omega = \sqrt{\frac{\pi kT}{2I}}$$

$$\Pi = 1 - \sqrt{\frac{2I}{\pi kT}} \int_0^{\sqrt{\frac{2U}{I}}} e^{-\frac{I\omega^2}{2kT}} d\omega = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\psi}} e^{-x^2} dx \qquad (21)$$

Π nimmt monoton von 1 nach 0 ab, und $\partial\Pi/\partial\psi$ von $-\infty$ bis 0 zu, wenn ψ zwischen 0 und ∞ variiert.

Die Tabelle II gibt einige Werte von Π. Für die kleinen Werte von ψ gilt

$$\Pi = 1 - 1{,}127 \cdot \psi^{\frac{1}{2}} + 0{,}377\, \psi^{\frac{3}{2}} - 0{,}113\, \psi^{\frac{5}{2}} \qquad (21')$$

Tabelle II

Werte der Funktion $\Pi(\psi)$

ψ	$\Pi(\psi)$	ψ	$\Pi(\psi)$	ψ	$\Pi(\psi)$
0	1	1	0,1573	3	0,0142
0,1	0,6548	1,2	0,1214	3,5	0,0081
0,2	0,5270	1,4	0,0943	4	0,0046
0,3	0,4386	1,6	0,0736	4,5	0,0026
0,4	0,3710	1,8	0,0578	5	0,0016
0,5	0,3174	2	0,0454	6	0,0006
0,6	0,2734	2,2	0,0360	7	0,0002
0,7	0,2367	2,4	0,0285	8	0
0,8	0,2058	2,6	0,0226	9	0
0,9	0,1797	2,8	0,0179	10	0

Tabelle III

Wechselwirkungsenergien an Lösungen von Tabakmosaikvirus

(l = 7800 Å)

c	U	$\psi = U/kT$	Π
0	0	0	1
0,008%	$4{,}10^{-16}$	10^{-2}	0,89
0,025%	$3{,}32 \cdot 10^{-15}$	$8{,}3 \cdot 10^{-2}$	0,68
0,05%	$8{,}6 \cdot 10^{-15}$	$2{,}15 \cdot 10^{-1}$	0,51
0,15%	$4{,}24 \cdot 10^{-14}$	1,06	0,15

Tab. III gibt als Beispiel die Werte von U und von Π, bestimmt auf Grund der Messungen der Strömungsdoppelbrechung von Lösungen verschiedener Konzentrationen von sehr aggregierten Tababmosaikvirus (mittlere Länge der Teilchen 7800 Å, p_H 4,5) Man sieht aus diesem Beispiel, daß diese Lösungen von den kleinsten Konzentrationen an stark strukturiert sind. — Letzteres wird durch die Messungen der Lichtstreuung bestätigt.

Veränderungen des Auslöschwinkels mit der Konzentration

Bei den Systemen mit stark anisodiametrischen Teilchen läßt sich D′ am einfachsten und genauesten durch den Auslöschwinkel erfassen. Tatsächlich konnte ich zeigen [10], daß die Beziehung zwischen Auslöschwinkel χ' und Quotient $\alpha' = g/D'$ in einem System mit Wechselwirkungen die gleiche ist wie zwischen χ und $\alpha = g/D$ bei einem System ohne Wechselwirkung.

Daraus folgt insbesondere, daß man die von Edsall und seinen Mitarbeitern [9] aufgestellten Zahlentabellen, um die scheinbare Konstante der Rotationsdiffusion D′ aus der Größe des Auslöschwinkels zu bestimmen, verwenden kann. Die einzige Bedingung für die Gültigkeit dieses Verfahrens ist, daß die zwischen den Teilchen bestehenden Wechselwirkungen keine merklichen Störungen der Elektronenstruktur der einzelnen Teilchen hervorrufen und daß demzufolge ihre Polarisierbarkeit in 1. Näherung unabhängig von der Konzentration ist. Diese Voraussetzung trifft für ein sehr großes Konzentrationsgebiet der „stabilen", hier betrachteten Systeme zu. Da für gleichen Geschwindigkeitsgradienten Auslöschwinkel und Konstante der Rotationsdiffusion im gleichen Sinne variieren, sind die Auslöschwinkel um so kleiner, je stärker die Wechselwirkungen. Da andererseits der Auslöschwinkel der mittleren Orientierungsrichtung der Teilchen entspricht, d. h. dem Wert von φ, für den p zum Maximum wird, so folgt, daß mit intensiverer Wechselwirkung sich die Lösung mehr in der Strömungsrichtung einstellt (für $\chi = 0$ wäre die Hauptorientierungsrichtung die der Strömung). Die Größe Δ der Doppelbrechung für Teilchen einer bestimmten Substanz (genauer gesagt: der Orientierungsfaktor f, der in der Berechnung von Δ vorkommt [7]) nimmt mit zunehmender Konstante der Rotationsdiffusion ab; daraus ergibt sich, daß Δ mit zunehmender Intensität der Wechselwirkung ebenfalls zunimmt; dies bedeutet, daß das Maximum von p jeweils ausgeprägter, spitzer wird. Nicht nur, daß mit zunehmender Intensität der Wechselwirkungen die mittlere Orien-

tierungsrichtung sich immer mehr der Strömungsrichtung nähert, auch die prozentuale Ausrichtung der Teilchen wird stärker. Für gegebenen Geschwindigkeitsgradienten ist eine Suspension anisodiametrischer Teilchen um so stärker orientiert, je stärker die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen sind. Tab. IV enthält einige experimentelle Beispiele über die Variation des Auslöschwinkels mit der Konzentration.

Tabelle IV

Änderung des Auslöschwinkels als Funktion der Konzentration

1. Tabakmosaikvirus

Mittlere Teilchenlänge in Å	Geschwindigkeitsgradient	$g = 328$ sec^{-1}	638 sec^{-1}	1195 sec^{-1}
4980	$c = 0{,}04\%$	$\chi = 18{,}8$	16,6	13,8
	$c = 0{,}2\%$	$\chi = 14{,}4$	11,1	9,1
6900	$c = 0{,}01\%$	$\chi = 16{,}8$	12,4	10,7
	$c = 0{,}05\%$	$\chi = 12{,}5$	10,2	8,4
7120	$c = 0{,}015\%$	$\chi = 13{,}2$	10,4	9,6
	$c = 0{,}06\%$	$\chi = 11{,}8$	9,7	7,7
9550	$c = 0{,}02\%$	$\chi = 11{,}6$	9,7	7
	$c = 0{,}15\%$	$\chi = 8{,}7$	6,9	5,3

2. Serumalbumin, 20 min auf 100° erhitzt mit Azetatpuffer

Mittlere Teilchenlänge in Å	g	328 sec^{-1}	1195 sec^{-1}	2585 sec^{-1}	5250 sec^{-1}
3750	$c = 0{,}6\%$	$\chi = 34{,}9$	27,5	25	22,7
	$c = 1{,}2\%$	$\chi = 34$	27	25,15	22,55
	$c = 2{,}4\%$	$\chi = 33{,}9$	26,95	23,45	21,35

Einfluß der Wechselwirkungen auf die Viskosität

Der Effekt der Wechselwirkungen auf die Viskosität der Suspensionen ist viel komplizierter, und es gibt noch keine wirklich befriedigende Theorie für die Viskosität der konzentrierten kolloiden Lösungen. Selbst für stark anisodiametrische Teilchen kann man nur recht grobe Näherungen ableiten.

Im allgemeinen neigt man dazu, die Viskosität der Suspensionen einfach dadurch zu erklären, daß man (s. z. B. Jeffery [1]) nur die durch die Anwesenheit der Teilchen hervorgerufenen Störungen des Lösungsmittels und die Wirkungen der durch den Geschwindigkeitsgradienten verursachten Rotationsbewegungen der Teilchen betrachtet. Der Konzentrationseinfluß auf die Viskosität wird also nur in der Form *hydrodynamischer* Wechselwirkungen berücksichtigt. Guth und Simha haben diese Frage eingehend diskutiert [5, II]; außerdem hat de Bruijn (bei kugelförmigen Teilchen) die Wirkung der sterischen Behinderung betrachtet [12]. Bis jetzt hat es den Anschein, als ob Simha mit seinen Berechnungen der Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität — wenn die Abstände zwischen den Teilchen genügend groß im Vergleich zu der Größe der Teilchen selbst sind — am weitesten gekommen ist.

Wenn man in einem solchen Falle die relative Viskosität durch eine Entwicklung der Form

$$\eta_{rel} = 1 + a_1 c + a_2 c^2 + a_3 c^3 + \ldots . \quad (22)$$

darstellt, entspricht der Koeffizient a_1 der (von Peterlin [6] berechneten) Grund- (intrinséque) Viskosität ν. Bei einem gegebenen Verhältnis p der Achsen der Teilchen ist ν Funktion von $\alpha = g/D$ und nimmt im allgemeinen mit α ab (außer für den Fall $p > 1$ in der Nähe von $\alpha \sim 10$, in dem der Durchgang durch ein Maximum erfolgt). Man müßte also schließen, daß a_1 bei zunehmender Intensität der Wechselwirkungen abnimmt, da die Zunahme der Wechselwirkungen einer Verminderung der scheinbaren Konstante der Rotationsdiffusion gleich kommt. Da man andererseits [13] gefühlsmäßig $a_2 = k_1 a_1^2$, $a_3 = k_2 a_1^3$ . . hat, müßte η_{rel} für jeden Wert des Geschwindigkeitsgradienten abnehmen, wenn bei gleicher Konzentration die Intensität der Wechselwirkungen zunimmt; alles würde derart ablaufen, als ob der effektive Geschwindigkeitsgradient größer wäre als der wirkliche. Es genügt jedoch bei den Systemen mit Wechselwirkung nicht, daß man bei dem Fließprozeß nur auf die hydrodynamischen Mechanismen achtet. Man muß auch den Energieverlust berücksichtigen, der der Arbeit der Wechselwirkungskräfte bei relativen Lageänderungen der Teilchen entspricht; sobald φ nicht vernachlässigbar ist, wird dieser Term wichtig, und die Viskosität nimmt mit den Wechselwirkungen schnell zu. Sind die mittleren Entfernungen zwischen den Teilchen kleiner oder zum mindesten von gleicher Größenordnung wie die Abmessungen der Teilchen, so überwiegt dieser letztere Term und die hydrodynamische Überlegung ist keineswegs mehr zutreffend. Die Viskosität kann auf Grund einer Erweiterung der Eyringschen Theorie berechnet werden [14,] indem man — ähnlich wie bei reinen Flüssigkeiten oder einer Flüssig-

keitsmischung — die freie Aktivierungsenergie berechnet, die der Deformation des „quasi"-Gitters beim Fließen entspricht, das durch die Gesamtheit der in Wechselwirkung stehenden Teilchen gebildet wird. Diese Berechnung wurde bei Oberflächensystemen (monomolekularen Schichten, gespreitet auf Wasser) [15] durchgeführt. Ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung ist sehr befriedigend. Die Ausdehnung der Rechnungen auf räumliche Systeme (systemes volumiques) ist im Gang und wird den Gegenstand der nächsten Veröffentlichungen bilden.

Fall der polydispersen Systeme

Das Studium der Strömungsorientierung an polydispersen Systemen mit anisodiametrischen Teilchen führt zur Definition einer äquivalenten Rotationsdiffusionskonstante D (g) für jeden Wert des Geschwindigkeitsgradienten g. Diese äquivalente Rotationsdiffusionskonstante ist ihrer Definition nach der Konstante der Rotationsdiffusion der Teilchen eines unendlich verdünnten monodispersen Systems gleich, dessen Auslöschwinkel unter denselben Strömungsbedingungen dem des untersuchten polydispersen Systems entspricht. Bei einer aus Teilchen der Art 1, 2, ... i aus demselben Stoff, aber verschiedener Größe bestehenden Gruppe, die durch die Rotationsdiffusionskonstanten D_1, D_2, ... D_i ... mit den Konzentrationen c_1, c_2 .... c_i, ... charakterisiert sind, reduziert sich die äquivalente Konstante der Rotationsdiffusion für sehr kleine Werte des Geschwindigkeitsgradienten und bei fehlender Wechselwirkung auf

$$D = \frac{\sum_i c_i/D_i}{\sum_i c_i/D_i^2} \qquad (23)$$

wie dies [16] aus der Sadronschen Gleichung hervorgeht [17]. Was wird aus dieser Relation, wenn zwischen den Teilchen Wechselwirkung besteht [10]? Wenn die Teilchen i allein vorhanden wären, würde ihnen die Potentialschwelle U_i und der Parameter ψ_i entsprechen. Aber wegen der Anwesenheit von Teilchen verschiedener Form und Größen werden U_i und ψ_i durch die Größen U'_i und ψ'_i, die sich nicht direkt berechnen lassen, ersetzt. Gl. (18) zufolge kann man für jede Art i eine scheinbare Konstante der Rotationsdiffusion in der Mischung D'_i definieren, wie z. B. $D'_i = D_i\,[1 - 2{,}25\,F(\psi_i')]$.

Wenn man die kleinen Werte von g betrachtet, für die bei fehlender Wechselwirkung Gl. (23) gilt, wird die äquivalente Rotationsdiffusionskonstante D' bei vorhandener Wechselwirkung für das polydisperse Gemisch:

$$D_i - \frac{\sum_i c_i/D_i}{\sum_i c_i/D_i^2} = \sum_i \frac{c_i}{D_i\,[1-2{,}25\,F(\psi_i')]} \left[\sum_i \frac{c_i}{D_i^2\,[1-2{,}25\,F(\psi_i')]^2}\right]^{-1} \qquad (23')$$

Es sei daran erinnert, daß die Gültigkeit der Sadronschen Gleichungen, soweit sie sich auf den Auslöschwinkel und die Doppelbrechung der Strömung der polydispersen Systeme beziehen, voraussetzen, daß die Konzentration schwach genug ist, damit der mittlere Brechungsindex der völlig unorientierten Lösung und die Indices der zusammengesetzten Lösung praktisch gleich dem des Lösungsmittels sind. Die Relationen (23) und (23') haben also nur unter diesen Voraussetzungen Gültigkeit. Wenn man in erster Näherung einen mittleren Wert der Wechselwirkungen annimmt, und zwar nicht nur für jede Art von Teilchen, sondern für sämtliche Teilchen, etwa $[\psi_i] = \overline{\psi_i'}$, so vereinfacht sich (23') zu:

$$D' = [1 - 2{,}25F([\psi])]\,\frac{\sum_i c_i/D_i}{\sum_i c_i/D_i^2} = D\,[1 - 2{,}25\,F([\psi])] \qquad (18'')$$

Man sieht, daß die Beziehung zwischen der scheinbaren und der wahren Konstante der Rotationsdiffusion dieselbe bleibt, gleichgültig ob polydispers oder nicht. Daher kann man mit Hilfe von [18''] in erster Näherung aus den äquivalenten scheinbaren Konstanten der Rotationsdiffusion für g klein den Mittelwert der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, die äquivalente Wechselwirkung, entnehmen. Man kann zeigen [10], daß — unabhängig vom Geschwindigkeitsgradienten — die Wirkung der Wechselwirkungen auf ein polydisperses System in der Verringerung der äquivalenten scheinbaren Rotationsdiffusionskonstante besteht, aber es ist nicht möglich, für den allgemeinen Fall eine einfache Beziehung aufzustellen. Man kann jedoch Näherungsgleichungen ableiten, derart, daß — für jeden Wert von g — für die kleinsten oder am wenigsten anisodiametrischen Teil-

chen der Unterschied zwischen der Orientierungsdichte bei fehlender und bei vorhandener Wechselwirkung relativ am größten ist, und das umso stärker, je kleiner der Geschwindigkeitsgradient wird. Andererseits läßt sich, falls die Größenverteilung der Teilchen (z. B. durch Elektronenmikroskopie) direkt feststellbar ist, allerdings mit einer ziemlich langwierigen Rechnung, aus der Größe des Auslöschwinkels die mittlere Wechselwirkungsenergie $U = [\psi]$ kT zwischen den Teilchen abschätzen. In dem speziellen Fall, daß es sich um sehr lange Stäbchen oder um sehr flache Scheiben handelt, lassen sich, wie ich gezeigt habe [18], empirische Beziehungen herstellen, mit deren Hilfe, auf Grund der experimentellen Auslöschwinkel, die scheinbare Größe der am häufigsten in der Lösung vorkommenden Teilchen bestimmt wird. Da die scheinbare und die wahre Länge durch die Gleichung

$$l'_f \simeq l_f[1 + 0{,}75F([\psi])] \qquad (24)$$

miteinander verkoppelt sind, und l_f durch Extrapolation auf die Konzentration Null ermittelt werden kann, läßt sich in diesem besonderen Falle der Mittelwert U der Potentialschwelle (= der Gesamtheit der Wechselwirkungen) allein auf Grund von Messungen des Auslöschwinkels berechnen. Das Studium der Viskosität der polydispersen Systeme mit Wechselwirkung bietet große Schwierigkeiten und bis jetzt scheint es keine befriedigende Theorie darüber zu geben.

Bei Strömung nichtstabiler Systeme

Bis jetzt wurden nur die Teilchen betrachtet, zwischen denen eine genügend große Abstoßung besteht, so daß sie niemals aggregieren. Es ist aber auch andererseits möglich, daß die Strömung Aggregation verursacht. Schon 1918 hat Smoluchowski [19] die Wirkung des Geschwindigkeitsgradienten auf die Kinetik der Koagulation kolloider Lösungen festgestellt. Bei geladenen anisodiametrischen Teilchen kommt es häufig vor, daß die Lösungen zwar im Ruhezustand stabil sind, daß aber die Strömung die Bildung größerer oder kleinerer Aggregate von mehr oder weniger hoher Stabilität verursacht und manchmal sogar zu einer Fällung führt. Ich habe unter den Biokolloiden [20, 21] Beispiele hiervon angegeben, doch ist die Erscheinung ebenso häufig bei Seifenlösungen in Gegenwart von Elektrolyten [22]. Sie spielt auch eine wichtige Rolle bei den Eigenschaften von Zellulose-Suspensionen [23]. Diese Bildung von Clustern ist durch die zunehmende Häufigkeit der Stöße zwischen den Teilchen und — besonders bei den stark anisodiametrischen Teilchen — durch den zunehmenden Grad der Parallelität der Teilchen in der Lösung [24] bedingt. So hat z. B. in einer Elektrolytlösung für zwei geladene Stäbchen, parallel im Abstand R zueinander gelegen, die Abstoßungskraft W_r die Form

$$W_r = A \cdot \varkappa \cdot e^{-2R/\varkappa}; \qquad (25)$$

dabei ist $\varkappa$ die Dicke der diffusen Doppelschicht ($\varkappa = \frac{3}{\sqrt{s}}$ Å, s = molare Konzentration für 1-1-wertigen Elektrolyten) [25]. Nimmt die Konzentration in Elektrolyten zu, wird $\varkappa$ sehr klein und ebenso W_r. Andererseits hat die insbesondere auf Dispersionskräfte zurückgehende Anziehung W_a zwischen zwei parallelen Stäbchen die Form $B \frac{d^4}{R^4}$ (26) (d = Durchmesser der Stäbchen), und zwar praktisch unabhängig von der Salzkonzentration. Daraus folgt, daß für genügend kleine Werte $\varkappa$ und R $|W_a| > |W_r|$ wird und daß demzufolge die gesamte Wechselwirkung zwischen den Teilchen bei großer Entfernung Abstoßung, bei geringem Abstand aber Anziehung bewirkt. Insbesondere für $|W_a(d)| > |W_r(d)|$ kommt es, sobald durch die Brownsche Bewegung zwei Teilchen in Berührung miteinander gebracht werden, zu einer Zusammenballung von Teilchen. Ist der Wert der resultierenden Wechsel-, wirkungsenergie größer als die mittlere thermische Energie, so ist das gebildete Aggregat auch stabil. Bei kleiner Abstoßung ist auf Grund der thermischen Bewegung die Tendenz der Teilchen, sich parallel zu stellen, in ruhender Lösung sehr gering, während infolge der „sterischen" Behinderungen die Schwankungen von R (= Entfernung der Schwerpunkte zweier benachbarter Teilchen voneinander) auf Grund der Brownschen Bewegung für die Mehrzahl der Teilchen relativ klein sind: R bleibt im Verhältnis zu d im allgemeinen groß, und selbst für $|W_a| > |W_r|$ gilt dies nur ausnahmsweise und die resultierende Wechselwirkungsenergie ist im Mittel klein gegenüber kT. So kommt es nur selten zu einer Aggregatbildung, und außerdem haben die sich evtl. doch bildenden Aggregate eine geringe Lebensdauer. Diese läßt sich

in erster Näherung abschätzen, wenn man die Stabilitätstheorie Frenkels bezüglich der kondensierten Phasen [27] auf die Aggregate großer Teilchen ausdehnt; für die mittlere Lebensdauer eines Teilchens an der Oberfläche eines Aggregates [28] findet man einen Ausdruck von der Form

$$\tau \cong d\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot e^{W/kT}, \qquad (26)$$

wobei m die Masse eines Teilchens und W die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Teilchen und der Gesamtheit seiner Nachbarteilchen in dem betreffenden Aggregat darstellen. Ist die mittlere Lebensdauer der Aggregate klein im Vergleich zur Zeitdauer zwischen der Bildung zweier aufeinanderfolgender Aggregate, so bleibt die Lösung unbegrenzt stabil. Wenn man aber das Verhältnis der ungefähr parallel zueinander stehenden Teilchen künstlich vergrößert, indem man die Lösung immer höheren Geschwindigkeitsgradienten unterwirft, vermehrt man die Anzahl pro sec der zwischen den quasi-parallelen Teilchen durch die Brownsche Translationsbewegung hervorgerufenen Zusammenstöße, und die Häufigkeit der Aggregatbildung steigt. Dies kann zu einer gewissen Entmischung führen. Entsprechend den Relativwerten der Häufigkeit der Aggregatbildung und der mittleren Lebensdauer der Aggregate läßt sich eine kürzer oder länger anhaltende Trübung der Lösung beobachten: die „dynamische" Trübung verschwindet mehr oder weniger schnell, sobald die Lösung nicht mehr der Strömung unterworfen ist, wenn die Kohäsionsenergie der Aggregate von gleicher Größenordnung ist wie die thermische Energie. Die definitive Trübung, die sogar von einer Fällung begleitet sein kann, tritt dagegen für höhere Werte von W auf [21].

Eine solche Veränderung der Systeme hat eine beträchtliche Verminderung der Zahl der Teilchen je cm³ und im allgemeinen eine merkliche Abnahme der Rotationsdiffusionskonstante der einzelnen Teilchen zur Folge. Dies führt im allgemeinen zu einer Verminderung des Auslöschwinkels, oft auch der Intensität der Strömungsdoppelbrechung [24]. Bei schwach konzentrierter Ausgangslösung führt die Abnahme der Wechselwirkungen auf Grund der Zunahme der mittleren Entfernung zwischen den Teilchen, und die Verminderung der Rotationsdiffusionskonstante der einzelnen Teilchen gewöhnlich zu einer Verringerung der Viskosität des Systems. Im gegenteiligen Fall, wenn also das System ursprünglich verhältnismäßig konzentriert war, können die Wechselwirkungen zwischen den durch die Strömung gebildeten Aggregaten beträchtlich bleiben, außerdem kann eine Verformung oder sogar ein Fließen der einzelnen Aggregate und damit eine beträchtliche Zunahme der Viskosität eintreten, vorausgesetzt, daß der Geschwindigkeitsgradient nicht zu hoch ist. Tatsächlich ist der Scherwiderstand der Aggregate beschränkt und man beobachtet oft bei höheren Geschwindigkeitsgradienten ein Reißen dieser Aggregate. Auf diese Weise können die in Ruhe klaren Lösungen getrübt werden, wenn sie unter einem schwachen Geschwindigkeitsgradienten dahinfließen, und wieder klar werden, wenn der Geschwindigkeitsgradient einen gewissen Wert überschreitet [21]. Ein genaues quantitatives Studium dieser Erscheinungen — durch Experiment und Theorie — ist im Gange.

Zusammenfassung

Die rheologischen und optischen Eigenschaften der kolloiden Systeme sind in starkem Maße von den Wechselwirkungen zwischen den suspendierten Teilchen abhängig. Aus diesen Wechselwirkungen ergibt sich insbesondere eine merkliche Veränderung der Verteilungsfunktion der Achsenrichtungen der anisodiametrischen Teilchen, eine Störung, die sich dadurch ausdrücken läßt, daß die Rotationsdiffusionskonstante der Teilchen durch eine scheinbare Rotationsdiffusionskonstante als Funktion der Wechselwirkungen ersetzt wird.

Diese scheinbare Rotationsdiffusionskonstante kann bei stabil strömenden Systemen in ziemlich einfacher Weise als Funktion eines Potentials, das der Gesamtheit der Wechselwirkungen gleichkommt, ausgedrückt werden; so hat man eine Möglichkeit, um auf experimentellem Wege die Größenordnung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu bestimmen. Wenn durch die Strömung eine Aggregatbildung der Teilchen verursacht wird, können in dem rheologischen und optischen Verhalten der Systeme zahlreiche Anomalien auftreten; besonders läßt sich die Erscheinung der dynamischen Trübung beobachten. Im allgemeinen sieht man, daß die „Struktur" der kolloiden Systeme zum großen Teil von ihrem Bewegungszustand abhängt.

Literaturverzeichnis

1) Jeffery, G. D., Proc. Roy. Soc., A, **102**, 161 (1923).
2 Haller, W., Kolloid-Z. **61**,, 26 (1932).
3) Boeder, P., Z. Phys. **75**, 258 (1932).
4) Kuhn, W., Kolloid-Z. **62**, 269 (1933).
5) Guth, E. W., Kolloid-Z. **74**, 147 (1936) und **75**, 15 (1936).
6) Peterlin, A., Z. Phys. **111**, 232 (1938).
7) Peterlin, A. und H. A. Stuart, Z. Phys. **112**, 1 und 129 (1939).
8) Snellmann, O. und Y. Björnstahl, Kolloid-Beih. **52**, 403 (1941).

9) Scheraga, H. A., J. T. Edsall und J. O. Gadd, Double refraction of flow and the dimensions of large asymetrical molecules. (Cambridge USA 1949).
10) Joly, M., J. Physique **12**, 900 (1951).
11) Guth, E. und R. Simha, Kolloid-Z. **74**, 266 (1936).
12) Bruijn, H. de, Proc. Intern. Congress Rheology, NHP (Amsterdam 1949).
13) Simha, R., Proc. Intern. Congress Rheology, NHP (Amsterdam 1949).
14) Glasstone, S., K. J. Laidler und H. Eyring, The theory of rate processes, (New York 1941).
15) Joly, M., J. Physique **7**, 83 und 112 (1946).
16) Donnet, J. B., C. R. **229**, 189 (1949).
17) Sadron, Ch., J. Physique **8**, 481 (1937) und **9**, 381 (1938).
18) Joly, M., J. Chim. Phys. **48**, 536 (1951).
19) Smoluchowski, M. v., Z. phys. Chem. **92**, 129 (1918).
20) Joly, M., Bull. Soc. Chim. Biol. **31**, 108 (1949).
21) Joly, M. und E. Barbu, Bull. Soc. Chim. Biol. **32**, 908 (1950).
22) Titchen, E. (im Erscheinen).
23) Hubley, C. E., A. A. Robertson und S. G. Mason, Canad. J. Res., B **28**, 770 (1950).
24) Joly, M., Bioch. Biophys. Acta **8**, 134 und 245 (1952).
25) Verven, E. J. W. und J. T. Overbeck, Theory of the stability of lyophobic colloids (Amsterdam 1948).
26) Hansaker, H. C., Physica **4**, 1058 (1937).
27) Frenkel, J., Kinetic theory of liquids (Oxford, 1946).
28) Joly, M., J. Physique **2**, 171 (1950).

Diskussionsbemerkungen:

H. Umstätter (Berlin). Es ist anzunehmen, daß die Energie bereits imstande ist, das Teilchen in seiner Struktur zu verändern. Ich glaube, daß das grundsätzliche Probleme sind und daß sich hier zwei Meinungen gegenüberstehen, die chemische und die physikalische. Für den Kontinuumsmechaniker gibt es keine Struktur. Wenn aber sie skleronomen Strukturelemente, d. h. die Teilchen, von denen wir annehmen, daß sie ihre Form in einer Strömung nicht mehr ändern, durch den Strömungsvorgang einer größeren Beanspruchung ausgesetzt werden, und wenn sie außerdem so subtil sind wie die Kolloide und sich infolge des Strömungsvorganges trotzdem ändern, dann haben wir die Problematik vor uns, die uns Chemiker interessiert. Wir gehen von dem Standpunkt aus, daß es die Flüssigkeit oder den festen Körper nicht gibt. Für uns ist eine Flüssigkeit immer irgend eine chemische Verbindung, irgend eine Substanz mit einer chemischen Struktur, und diese chemische Struktur kann einfach sein, wie bei den molekulardispersen Flüssigkeiten, oder sie kann höchst komplex sein, wie bei Kolloiden, so komplex, daß das kolloide Teilchen nicht mehr nur von den starken Wärmezustandsänderungen, unter deren Einfluß eine Flüssigkeit dissoziiert werden kann, sondern auch von den subtilen Zustandsänderungen, wie es ein Strömungsvorgang ist, verändert wird. Und da erhebt sich das grundsätzliche Problem: von welcher Grenze ab kann man eine Flüssigkeit in dem Sinne als Flüssigkeit betrachten, wie sie der Hydrodynamiker definiert, d.h. wann ist die Kontinuumsbedingung erfüllt und wann nicht. Wir glauben heute die Dinge so zu sehen, daß wir von einer Wechselwirkung immer dann sprechen müssen, wenn die einem System aufgeprägte Energie, die wir also aufwenden müssen, um den Bewegungsvorgang hervorzurufen, sich auf ein Kollektivum von so geringer Zahl von Individuen verteilt, daß der Anteil der Energie, die auf das betreffende Teilchen einwirkt, nicht mehr beliebig klein ist, sondern daß diese Energie bereits imstande ist, das Teilchen in seiner Struktur zu verändern, d. h. aus dem Stoff im Fließzustand etwas anderes zu machen als im Ruhezustand. Wir glauben, daß das grundsätzliche Probleme sind und daß hier Meinungen einander gegenüberstehen, die der Beachtung wert sind.

Der Chemiker ist gewöhnt, alles chemisch zu sehen, bei jedem Stoff nach der Struktur zu fragen, während der Hydrodynamiker das Kontinuum sieht und nicht danach zu fragen hat, was es nun ist. Für den Hydrodynamiker ist z. B. auch Luft eine Flüssigkeit, eine kompressible Flüssigkeit.

Fromm (Mainz). Ich glaube, daß diese beiden Auffassungen sich nicht widersprechen, sondern es ist nur eine Auffassung desselben Gegenstandes mit anderen Mitteln, von einer anderen Seite her. Das Wichtige ist, den Übergang vom einen zum anderen zu finden.

D.S.I.R., Aus der Lubrication Division, Mechanical Engineering Research Organisation, Thorntonhall, Glasgow, Scotland

Viskosität und Konstitution*)

Von L. Grunberg

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Dezember 1951)

Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung von Untersuchungen über das Problem Viskosität und Konstitution, die ich, in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. A. H. Nissan, im Laufe mehrerer Jahre durchführte. Im Rahmen dieser Arbeit ist es unmöglich, die Fachliteratur ausführlich zu besprechen oder die verschiedenen Teilprobleme in Einzelheiten zu behandeln. Ein Großteil des vorgebrachten Materials wurde schon früher veröffentlicht.

Es ist vor allem notwendig zu erklären, weshalb wir uns in unseren Forschungen auf die Viskosität von Flüssigkeiten beschränkt haben. Die Viskosität ist nicht eine Eigenschaft des isolierten Moleküls, sondern eine, die der Gesamtheit vieler

*) Angemeldet als Vortrag auf der Rheologie-Tagung, Berlin, Oktober 1951.

Moleküle zukommt. Im allgemeinen kann die Viskosität als eine Funktion und ein Maß der Wechselwirkung angesehen werden, die in einer Ansammlung von Molekülen besteht. In Flüssigkeiten ist diese Wechselwirkung stark ausgebildet, und infolge der kleinen intermolekularen Entfernungen hängt die Wechselwirkung mehr von den individuellen Eigenschaften der Molekülart ab als zum Beispiel im gasförmigen Zustand. Die Art der Kräfte, die zwischen Molekülen wirken, die Gestalt und Konstitution der einzelnen Moleküle, der geometrisch freie Raum und viele andere Bedingungen verursachen die Verschiedenheit des Verhaltens, die sich in der Viskosität der Flüssigkeit ausdrückt.

Die Anzahl der Formeln, die für die Viskosität von Flüssigkeiten vorgeschlagen wurde, ist wohl größer als für jede andere physikalische Eigenschaft. Ein bestimmter Faktor kann jedoch immer wieder in den Gleichungen gefunden werden. Dies ist ein exponentieller Ausdruck

$$\eta \sim e^{B/T} \qquad (1)$$

Im folgenden sind einige der bekanntesten Gleichungen für die Viskosität von Flüssigkeiten zusammengestellt:

Exponentielle Gleichung: $\eta = A\, e^{\frac{B}{T}}$; $B = E_{visc}/R$

Batschinski: $\eta = \frac{b}{v-w}$

Andrade: 1. $\eta_s = \beta \frac{(M T_s)^{\frac{1}{2}}}{V^{\frac{1}{3}}}$

2. $\eta v^{\frac{2}{3}} = A \cdot exp. \frac{C}{vT}$

Frenkel: $\eta = \frac{NkT}{V}\, t_o exp. \frac{V}{kT}$

Eyring: $\eta = \frac{hN}{V}\, exp. \frac{F^{\times}}{RT}$

Born und Green: $\begin{cases} \eta = f[\varnothing(r)] \cdot f_1[g(r)] \\ \eta \sim exp. \frac{\varnothing(r)}{kT} \end{cases}$

Wenn man die Gleichungen von Batschinski und die von Andrade für die Viskosität beim Schmelzpunkt ausnimmt, dann findet man, daß alle anderen Gleichungen den exponentiellen Ausdruck (1) in der einen oder anderen Form enthalten. Bei genauerer Untersuchung findet man, daß die anderen Parameter in den Gleichungen nur Korrektionsfaktoren zweiter Ordnung sind, die von den Autoren in der Entwicklung ihrer Theorien eingeführt wurden. Wenn man aber Viskosität und Konstitution untersuchen will, dann muß man die *a priori* Annahmen auf ein Minimum reduzieren. Die einfache exponentielle Gleichung erfüllt diese Anforderung, und in unseren Untersuchungen haben wir nur von dieser Gleichung Gebrauch gemacht. In logarithmischer Form schreibt man:

$$\log_{10} \eta = \log_{10} A + \frac{E_{visc}}{2 \cdot 303\, RT} \qquad (2)$$

Wenn man log η gegen 1/T aufträgt, so erhält man gewöhnlich eine Gerade, deren Neigung mit E_{visc}/R gleichzusetzen ist. Für gewisse polare und assoziierte Substanzen erhält man Kurven mit Krümmung. In solchen Fällen bedient man sich am besten der differentiellen Form der Gleichung:

$$E_{visc} = -RT^2 \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT} \qquad (3)$$

Viskositätsenergie und Struktur von Flüssigkeiten

Bevor wir auf den Zusammenhang zwischen Viskosität und der Struktur von Flüssigkeiten eingehen, ist es notwendig, kurz die verschiedenen Kräfte zu erwähnen, die zwischen den Flüssigkeitsmolekülen wirken.

Zwischen den einfachen Molekülen, in denen die mittlere Verteilung der Elektronenladungswolken sphärische Symmetrie besitzt, findet man die sogenannten *London-* oder *Dispersionskräfte*. Diese Kräfte entsprechen einer Anziehungsenergie. Über kleine Entfernungen stoßen sich die Ladungswolken ab. Diese Dispersions- und die Abstoßungskräfte sind auch dann vorhanden, wenn noch andere Kräfte wirken. Wenn die Moleküle permanente Dipole besitzen, dann versuchen sich diese Dipole in eine Stellung zu drehen, die der tiefsten Energie entspricht. Diese *Orientierungskräfte* hängen von der Stärke und von der Lage der Dipole in den Molekülen ab. Sie sind aber auch von der günstigen Zusammenlagerung der Moleküle und von der sterischen Erreichbarkeit der Dipole abhängig. Die Dipole sind außerdem Ursache der sogenannten *Induktionskräfte*. In Flüssigkeiten, die aus verschiedenen geladenen Ionen bestehen, finden wir *Ionenkräfte*, die von der elektrostatischen Anziehung der Ionen verursacht werden. Wir wissen sehr wenig über die Kräfte, die in metallischen Flüssigkeiten vorherrschen. Es wird gewöhnlich angenommen, daß positiv geladene Ionen in einem diffusen Elektronengas schweben. Diese Kräfteart wird gewöhnlich als eine *metallische Bindung* bezeichnet.

Wir können nun grob die Flüssigkeiten nach den Kräften, die in ihnen vorherrschen, klassifizieren. In vielen Flüssigkeiten ist nur der Einfluß der Dispersionskräfte von Wichtigkeit, und solche Flüssigkeiten werden gewöhnlich als „normal" bezeichnet. In anderen Flüssigkeiten sind die Dis-

persionskräfte durch die Wechselwirkung zwischen Dipolen überlagert, und wir nennen solche Flüssigkeiten „polar, assoziiert". Weiter unterscheidet man Ionen- und metallische Flüssigkeiten.

Eine Flüssigkeit kann entweder als ein sehr beweglicher fester Körper oder als ein hoch-kondensiertes Gas beschrieben werden. Beide Näherungen führen zu Ausdrücken für die Viskosität, die einen exponentiellen Faktor enthalten. Die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen haben bisher keine Entscheidung gebracht, welche dieser Näherungen als wahrscheinlicher anzusehen ist. Im allgemeinen kann man jedoch gewisse Unterschiede zwischen Kristallkörpern und Flüssigkeiten feststellen:

a) Über kleine Abstände von ungefähr zwei bis drei Molekulardurchmessern kann ein geordneter Zustand in Flüssigkeiten angenommen werden. Über größere Entfernungen wiederholt sich die Symmetrie der „Einzelzelle" nicht, wie es sonst in festen Körpern der Fall ist.

b) In festen Körpern ist die Anzahl der „nächsten Nachbarn" bestimmt durch die Anforderungen von Symmetrie und Kräften. Diese Zahl ist für Flüssigkeiten nur von statistischer Bedeutung, und für die Gesamtflüssigkeit kann nur ein Durchschnittswert angenommen werden.

c) Die Symmetrie der „Einzelzelle" in einer Flüssigkeit ist sowohl zeitlich als auch räumlich begrenzt. Die lokalen Gebilde verändern sich fortwährend durch Austausch von Molekülen mit andern Teilen der Flüssigkeit.

d) Die Volumvergrößerung während des Schmelzvorganges und die Wärmeausdehnung der Flüssigkeit verursacht die Bildung von freiem Raum, der sich auf von Molekülen unbesetzten Stellen (sogenannten „Löchern") aufteilen kann. Die Bildung diees freien Raumes ist eine direkte Folge der Störung der Symmetrie, die im festen Körper noch über große Entfernungen hinaus existiert.

e) In festen Körpern ist die freie Rotation von Molekülen größtenteils behindert. In Flüssigkeiten aber sind die Freiheitsgrade der äußeren Rotation nicht gestört*). Man kann dann den Schluß ziehen, daß das Volumen, welches ein Molekül einer Flüssigkeit beansprucht, viel größere sphärische Symmetrie besitzt als in dem entsprechenden festen Körper. Wir können daher im Falle von Flüssigkeiten mit größerer Berechtigung von einer Anordnung kugelförmiger Teilchen sprechen.

Die letzte Feststellung führt zu der Annahme, daß das Kraftfeld zwischen einem Molekül und seinem nächsten Nachbarn sphärische Symmetrie besitzt und daß die Bindungen zwischen dem Molekül und einzelnen Nachbarn von gleicher Stärke sind. Wenn man ferner annimmt, daß für eine einfache Flüssigkeit die innere Verdampfungswärme ΔE_{verd} ein Maß für die Stärke des Kraftfeldes ist, das ein zentrales Molekül an n „nächste Nachbarn" bindet, dann ist die Energie einer einzelnen Bindung durch Gl. (4) gegeben:

$$\text{Bindungsenergie} = \frac{2\,\Delta E_{verd}}{n} \qquad (4)$$

Mit Hilfe von Modellen für verschiedene molekulare Anordnungen kann man die Vorgänge der Verdampfung und der Bildung einer Oberfläche vergleichen und dann das Verhältnis der potentiellen Energie (ΔE_{verd}) zu der Kohäsionsarbeit (W)**) und zu der Energie einer einzelnen Bindung errechnen. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse solcher Berechnungen wieder:

Tabelle 1

Anordnung der Moleküle	Zahl der „nächsten Nachbarn"	Energie einer Bindung als Bruchteil ΔE_{verd}	Anzahl der Bindungen entspr. W	Verhältniszahl ΔE_{verd} zu W
Tetraeder	4	0,50	1	2
Oktaeder	6	0,33	1	3
Kubisch, raumzentriert	8	0,25	1	4
Kubisch, dicht gepackt	12	0,17	1,5	4
Hexagonal, dicht gepackt	12	0,17	1,5	4

Tab. 2 enthält Werte für ΔE_{verd}, W und E_{visc} für 10 „normale" Flüssigkeiten.

*) Auszunehmen sind vielleicht solche Flüssigkeiten, in denen starke Orientierungskräfte wirken.

**) Die Kohäsionsarbeit kann durch die folgende Gleichung aus den Messungen für die Oberflächenspannung berechnet werden:

$$W = 2\gamma N^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}} \qquad (5)$$

in der γ der Oberflächenenergie (in kgcal/cm²) entspricht.

Tabelle 2

	ΔE_{verd} kg-cal Mol	W kg-cal Mol	E_{visc} kg-cal Mol	$\frac{E_{visc}}{W}$	$\frac{\Delta E_{verd}}{W}$	$\frac{\Delta E_{verd}}{E_{visc}}$
Äthylazetat	7,46	1,99	2,10	1,05	3,75	3,55
Äthylbromid	6,07	1,73	1,75	1,01	3,51	3,47
Argon	1,70	0,50	0,52	1,04	3,40	3,27
Benzol	7,59	2,33	2,54	1,09	3,26	3,00
Chloroform	7,19	2,04	1,93	0,95	3,52	3,72
Diäthyläther	5,91	1,52	1,54	1,01	3,89	3,84
1,2-Dichlor-äthan	7,67	2,39	2,32	0,97	3,21	3,31
n-Oktan	7,62	1,93	2,10	1,09	3,95	3,63
Sauerstoff	1,45	0,42	0,41	0,98	3,46	3,54
Tetrachlor-kohlenstoff	7,21	2,29	2,51	1,10	3,14	2,88

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß für diese und ähnliche Flüssigkeiten E_{visc} praktisch mit W identifiziert werden kann. Wie man auch immer die Beziehung zwischen ΔE_{verd} und W erklärt, die Schlüsse bezüglich ΔE_{verd} und E_{visc} müssen dann die gleichen sein. Das Verhältnis $\Delta E_{verd}/W$ ist von geometrischen Faktoren abhängig, und das gleiche gilt für das Verhältnis $\Delta E_{verd}/E_{visc}$. Die Verhältniszahlen, die in Tab. 2 angeführt sind, liegen innerhalb der Werte von Tab. 1, so daß eine gewisse Symmetrie in der Anordnung der Moleküle angenommen werden kann.

Für Flüssigkeiten, die als „polar, assoziiert" angesehen werden können, ist E_{visc} größer als W und die entsprechende Verhältniszahl E_{visc}/W größer als 1. Für Wasser fällt die Zahl von 2,29 bei 0° C auf 1,70 bei 100° C. Mit steigender Temperatur nähert sich Wasser immer mehr der „normalen Flüssigkeit", obwohl es beim Siedepunkt nicht möglich ist, Wasser als eine „normale" Flüssigkeit zu beschreiben. Der Unterschied zwischen E_{visc} und W, der bei assoziierten Flüssigkeiten beobachtet wird, kann in folgender Weise erklärt werden. Die Kohäsionsarbeit, die wir aus Oberflächenspannungsmessungen berechnen, enthält nur die Anteile der Energie, die den Dispersionskräften entspricht. Die Dipol-Wechselwirkung der Oberflächenmoleküle wird durch Moleküle abgesättigt, die sich in der Schicht unmittelbar unter der Oberfläche befinden und kommt daher nicht in den Meßergebnissen für die Oberflächenspannung zum Ausdruck. Die Viskositätsenergie, E_{visc} entspricht sowohl den Dispersionskräften als auch der Dipolwechselwirkung. Die Differenz $E_{visc} - W$ ist daher ein Maß für die Dipol-Wechselwirkung, die 1 bis $1^1/_2$ Bindungen entspricht, je nach der vorhergehenden geometrischen Anordnung. Der *Assoziationsgrad* kann nun in einer Art definiert werden, die von der bisher üblichen abweicht. Es ist der Bruchteil der maximalen Anzahl von Dipol-Bindungen, die in der Flüssigkeit möglich sind. Für Wasser bei 0° C berechnen wir nach dieser Definition einen Assoziationsgrad von ungefähr 0,8 in Übereinstimmung mit dem Dissoziationsgrad von 1,2, den man aus der latenten Schmelzwärme berechnen kann. Beim Siedepunkt ist der Assoziationsgrad von Wasser noch ungefähr 0,5.

Mit Hilfe gleicher Methoden erhielten wir interessante Einzelheiten auch für andere assoziierte Flüssigkeiten, die aber aus Raummangel nicht angeführt werden. Einige weitgehende Schlüsse konnten aus diesen Berechnungen gezogen werden:

1. Die Viskositätsenergie E_{visc} ist ein Maß für die Bindungsenergie zwischen Molekülen.
2. Da in vielen Fällen die Dissoziationsenergie der Dipol-Wechselwirkung in E_{visc} enthalten ist, kann viskoses Fließen in diesen Fällen als ein monomolekularer Vorgang angesehen werden.
3. Da die Dipol-Wechselwirkung mit steigender Wärmebewegung fällt, so fällt auch die Viskositätsenergie mit ansteigender Temperatur. Das kann als Ursache der Krümmung der $\log \eta$-$\frac{1}{T}$-Kurven angesehen werden.

Weitere Schlüsse kann man aus der Größe der Verhältniszahlen $\Delta E_{verd}/E_{visc}$ und $\Delta E_{verd}/W$ ziehen. Für eine Gruppe von Stoffen, z. B. Wasser und die niederen Alkohole, liegen die $\Delta E_{verd}/W$-Werte zwischen 5 und 8, sie sind also größer, als man aus einfachen geometrischen Überlegungen erwarten könnte (s. Tab. 1). Da diese Stoffe meistens als Einzelmoleküle verdampfen, so enthält ΔE_{verd} die Energieanteile der Dipol-Wechselwirkung, die aber in W fehlen. Die $\Delta E_{verd}/E_{visc}$-Werte liegen für alle diese Stoffe zwischen 2 und 4, wie von Tab. 1 verlangt wird. Beide Energien enthalten die Anteile der Dipol-Wirkung.

Diese Überlegungen können besonders mit Hilfe der Zahlen für Wasser bestätigt werden. Bernal und Fowler (2) haben gezeigt, daß die Tetraeder-Anordnung der Moleküle in Eis auch im geschmolzenen Zustand beibehalten wird. Nun ist $\Delta E_{verd}/E_{visc}$ bei 0° C gleich 2,12, also sehr nahe

der Verhältniszahl 2, die nach Tab. 1 für ein Tetraeder bezeichnend ist. Bernal und Fowler stellen weiter fest, daß die tetraedrische Anordnung mit ansteigender Temperatur allmählich in eine dichte Packung übergehen soll. Dies drückt sich auch in $\Delta E_{verd}/E_{visc}$ aus, da diese Zahl allmählich zum Wert von 3,04 bei 100° C ansteigt.

Eine zweite Gruppe von Flüssigkeiten, deren wichtigster Vertreter die Essigsäure ist, zeigt ein anderes Verhalten. Obwohl auch hier E_{visc}/W größer als 1 ist (für Essigsäure bei 20° C erhält man einen Wert von 1,74), so ist die Verhältniszahl $\Delta E_{verd}/E_{visc}$ kleiner als man von Tab. 1 erwarten kann. Bei 20° C findet man 1,62 für Ameisensäure und 2,18 für Essigsäure. Andererseits sind die entsprechenden $\Delta E_{verd}/W$-Werte 3,45 und 3,78. Es ist bekannt, daß diese Säuren im Dampfzustand meistens aus Doppelmolekülen bestehen. ΔE_{verd} besteht daher meistens aus den Energieanteilen der Dispersionskräfte und kann nur mit W, aber nicht mit E_{visc} verglichen werden. Viskoses Fließen, im Gegensatz zum Verdampfen, ist teilweise ein monomolekularer Vorgang. Nach unseren Berechnungen ist bei 20° C der Vorgang für Ameisensäure zu 18% und für Essigsäure zu 10% mono-molekular.

In Ionenflüssigkeiten sind die Verhältnisse ähnlich wie in polaren, assoziierten Flüssigkeiten. Die Coulombsche Anziehung der verschieden geladenen Ionen ist den Dispersionskräften überlagert. Für Kochsalz z. B. findet man $\Delta E_{verd} = 40{,}81$, $E_{visc} = 11{,}87$ und $W = 2{,}1$, alle Werte in kg-cal/Mol. Die Zahl E_{visc}/W ist 5,65, d.h. viel größer als eins. Kochsalz hat daher den Charakter einer „assoziierten" Flüssigkeit. Die Zahl $\Delta E_{verd}/E_{visc} = 3{,}44$ liegt innerhalb der von den geometrischen Bedingungen verlangten Werte (Tab. 1). Es wäre hier noch auf die Untersuchungen von Heymann und Harrap (3) hinzuweisen, die eine Anzahl von Ionenflüssigkeiten auf der Basis der hier angeführten Prinzipien untersuchten.

In metallischen Flüssigkeiten liegen entgegengesetzte Verhältnisse vor. Die $\Delta E_{verd}/W$-Werte liegen meistens zwischen 3 und 4, während die E_{visc}/W-Werte zwischen 0,1 und 0,5 liegen. Dies kann als Zeichen von Dissoziation angesehen werden, d. h. von Verminderung der Dispersionsanziehung durch die Coulombschen Abstoßungskräfte, die zwischen Ionen gleicher Ladung herrschen. So erklärt sich auch die geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität der flüssigen Metalle.

Wenn in einer Mischung zwei Flüssigkeiten vollkommen additiv sind, dann erhalten wir das Arrheniussche Mischungsgesetz der Viskosität.

$$\log \eta_{12} = N_1 \log \eta_1 + N_2 \log \eta_2 \qquad (6)$$

(N_1 und N_2 = Molenbrüche der zwei Komponenten). Wenn die Bindungsenergien nicht vollkommen additiv sind oder eine Änderung der Koordination durch den Mischungsvorgang hervorgerufen wird, dann kann das folgende Mischungsgesetz angewendet werden (4):

$$\log \eta_{12} = N_1 \log \eta_1 + N_2 \log \eta_2 + N_1 \cdot N_2 \cdot d \qquad (7)$$

Hierbei ist d eine Konstante, die sich aus den Aktivitätskoeffizienten der Komponenten oder aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve berechnen läßt. Ein anderes Beispiel ist die mögliche Abhängigkeit der Viskosität bei gewöhnlichen Flüssigkeiten von dem vorherrschenden Geschwindigkeitsgradienten (5). In einer ruhenden Flüssigkeit ist die Zahl der vorhandenen Bindungen nur von der Temperatur abhängig. Während des viskosen Fließens wird diese Zahl vermindert und der Grad der Verminderung hängt von dem Geschwindigkeitsgradienten ab. Wenn man nun einige einfache Annahmen macht, dann kann der Einfluß auf die Viskosität rechnerisch erfaßt werden. Abb. 1 zeigt eine solche berechnete Kurve für n-Pentan bei 30° C. Vor ungefähr einem Jahre wurde diese Theorie versuchsmäßig von Ward, Neale und Bilton (6) bestätigt. Die Versuche von Schnurmann (7) scheinen sie ebenfalls zu bestätigen.

Viskosität und Konstitution der „normalen" Flüssigkeiten

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die molekularen Anordnungen und Kräfte besprochen, die die Viskosität von Flüssig-

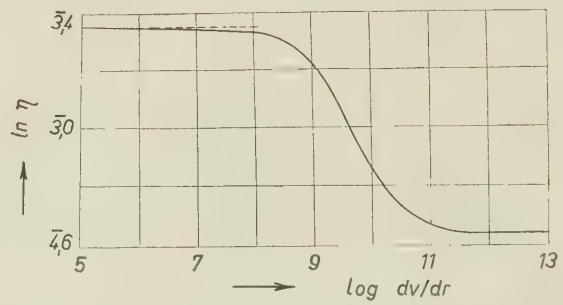


Abb. 1 $\ln\eta$, aufgetragen gegen den Logarithmus des Geschwindigkeitsgradienten für n-Pentan bei 30° C

keiten bestimmen. In den folgenden Abschnitten werde ich mich mit den „normalen" Flüssigkeiten im besonderen beschäftigen. In diesen Flüssigkeiten wirken nur die Dispersionskräfte, und erwartungsgemäß kann man ein einheitliches Verhalten der Glieder dieser Gruppe finden.

Die Viskosität ist temperaturabhängig und beim Vergleich verschiedener Flüssigkeiten muß der Einfluß der Temperatur in Betracht gezogen werden. Eine besonders zweckmäßige Vergleichsmethode verwendet Temperaturen, bei denen Flüssigkeiten denselben Dampfdruck besitzen. Die erste Untersuchung auf dieser Grundlage wurde schon im Jahre 1868 gemacht (8). Wenn wir die schon besprochene Beziehung zwischen Verdampfungs- und Viskositätsenergie in Betracht ziehen, ist es klar, daß die Beziehung von Dampfdruck und Viskosität nicht auf einen Zufall zurückzuführen ist. Bei gleichem Dampfdruck ist das Bestreben von Molekülen, aus dem Kraftbereich ihrer Nachbarn herauszukommen, dasselbe.

Ein Vergleich bei gleicher „Lockerungstendenz" bringt individuelle Eigenschaften der Moleküle zum Vorschein. Dies Prinzip wurde von Nissan und seinen Mitarbeitern (9) angewendet. Ich will hierüber kurz berichten und dann neuere Ergebnisse dazu vorlegen.

Die Viskosität und der Dampfdruck der n-Paraffine

Wenn man die Viskosität der n-Paraffine gegen den Dampfdruck aufträgt, so erhält man für die Kohlenwasserstoffe über C_5 eine einzige Kurve, die auf logarithmischem Papier eine Gerade wird. Aus dieser Tatsache kann man schließen, daß beim Siedepunkt die Viskosität aller dieser Stoffe denselben Wert hat. Meßwerte schwanken zwischen 0,002145 und 0,00217 Poise. Die oben erwähnte Kurve zeigt einen Wert von 0,002145 Poise an.

Obwohl man mit Hilfe der Dampfdruckkurve schon gute Ergebnisse erhält, so ist doch eine „reduzierte Temperaturskala" leichter anzuwenden. In einer späteren Arbeit veröffentlichte Nissan (10) eine Gleichung, die die Viskosität der n-Paraffine als eine Funktion von T/T_B ausdrückt, wo T_B die absolute Siedetemperatur ist:

$$\log \eta_p = 4 \cdot 238 - 18 \cdot 572 \left(\frac{T}{T_B}\right) + 17 \cdot 505 \left(\frac{T}{T_B}\right)^3 - 5 \cdot 900 \left(\frac{T}{T_B}\right)^3 \quad (8)$$

Tabelle 3

Die Viskosität der n-Paraffine als Funktion von T/T_B

T/T_B	η_p Poise	T/T_B	η_p Poise	T/T_B	η_p Poise	T/T_B	η_p Poise
0,60	0,01470	0,70	0,00685	0,80	0,00405	0,90	0,00278
0,61	0,01335	0,71	0,00643	0,81	0,00388	0,91	0,00269
0,62	0,01215	0,72	0,00605	0,82	0,00371	0,92	0,00260
0,63	0,01120	0,73	0,00572	0,83	0,00357	0,93	0,00251
0,64	0,01040	0,74	0,00542	0,84	0,00342	0,94	0,00245
0,65	0,00970	0,75	0,00513	0,85	0,00330	0,95	0,00239
0,66	0,00895	0,76	0,00488	0,86	0,00318	0,96	0,00233
0,67	0,00835	0,77	0,00463	0,87	0,00306	0,97	0,00228
0,68	0,00779	0,78	0,00441	0,88	0,00296	0,98	0,00223
0,69	0,00730	0,79	0,00422	0,89	0,00287	0,99	0,00218

Vergleich von Viskosität bei gleichen T/T_B-Werten

Das einheitliche Verhalten der n-Paraffine ermöglicht es, diese Stoffgruppe als „normale Standardflüssigkeiten" zu betrachten. Andere Flüssigkeiten können nun mit diesen verglichen werden. Man kann zwei Vergleichsmethoden anwenden:

a) Die graphische Methode: Wenn man die Viskosität als eine Funktion von T/T_B aufträgt, kann man qualitativ beurteilen, ob eine Flüssigkeit sich ähnlich wie die n-Paraffine verhält. Nissan benutzte diese Methode in früheren Arbeiten.

b) Zahlenmäßige Vergleichsmethoden: Man kann für jede Flüssigkeit eine empirische Gleichung von derselben Form wie Gl. (8) finden. Das Verhalten der Flüssigkeit drückt sich dann in den Koeffizienten der Gleichung aus. Die komplizierte Form der Seriengleichung (8) kann auf die große Krümmung der $\log \eta$-T/T_B-Kurve zurückgeführt werden, und Unterschiede in den Koeffizienten wären schwer zu deuten.

Eine einfachere Methode (11) ist es, den Wert der Viskosität einer Flüssigkeit durch den Wert der Viskosität eines n-Paraffins bei gleichem T/T_B zu dividieren. Da die „Lockerungstendenz" bei gleichen T/T_B-Werten für beide Flüssigkeiten dieselbe ist, hängt die Zahl, die man erhält, weniger von der Wechselwirkung zwischen Molekülen als von räumlichen Faktoren wie Gestalt oder Beweglichkeit ab. Diese Verhältniszahl kann mit dem Symbol $(\eta/\eta_p)_{T/T_B}$ bezeichnet werden und wurde von uns „viscosity ratio" (V.R.) genannt. Zur Berechnung von V. R. entnimmt man die η_p-Werte entweder aus Tab. 3 oder man berechnet sie

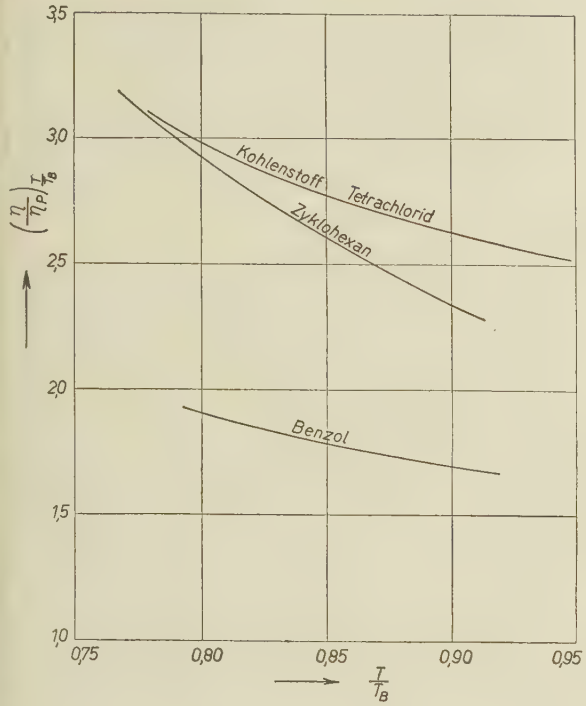


Abb. 2 V.R.-Werte gegen reduzierte Temperatur für CCl_4, Zyklopentan und Benzol

direkt nach Gl. (8). Mit Hilfe dieser Methode untersuchten wir die folgenden Stoffklassen: Paraffine, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe, Zyklopentane, Zyklohexan, Aldehyde, Ketone, Äther, organische Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

Wir fanden, daß die V.R.-Werte (Viskositätsverhältnisse) ganz allgemein in zwei Gruppen eingeteilt werden können:

Gruppe I. Mit ansteigendem T/T_B werden die V.R.-Werte kleiner. Die Stoffe nähern sich dem Verhalten der n-Paraffine mit steigender Temperatur. Drei Beispiele solcher Flüssigkeiten, nämlich Tetrachlorkohlenstoff, Zyklohexan und Benzol, sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Gruppe II. Die V.R.-Werte sind praktisch konstant und unabhängig von T/T_B. Abb. 3 zeigt die Kurven für Äthylazetat, Äthylzyklopentan und Toluol.

Viskositätsverhältnis (V.R.) und Molekularstruktur

Um die Beziehung zwischen V.R.-Wert und Molekularstruktur zu behandeln, ist es zunächst notwendig, festzustellen, ob die Zahl einen Vergleich der Konstanten A oder der exponentiellen Faktoren exp. $E_{visc}/R'T$ aus der Viskositätsformel entspricht. Das Verhältnis zwischen ΔE_{verd} und E_{visc} erlaubt den Schluß, daß E_{visc} mit T_B in einer Beziehung steht, die sich ähnlich wie die Troutonsche Regel ausdrücken läßt, nämlich:

$$E_{visc} = a\,T_B \qquad (9)$$

wobei a eine Konstante darstellt. Schreibt man $E_{visc}/R = b\,T_B$, dann lautet die exponentielle Viskositätsgleichung:

$$\eta = A \cdot e^{\,b\frac{T_B}{T}} \qquad (10)$$

Wenn man Gl. (10) durch die entsprechende Gleichung für ein n-Paraffin bei gleichem T/T_B dividiert, so erhält man:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_p}\right)^{T/T_B} = \frac{A}{A_p}\exp\cdot(b-b_p)\frac{T_B}{T} \qquad (11)$$

Die Form von Gl. (11) erklärt das Auftreten zweier verschiedener Typen des Verhaltens: Für Stoffe mit $b - b_p \approx 0$ beeinflußt der exponentielle Faktor die V.R.-Werte nicht, und diese sind dann von T/T_B unabhängig. Für Stoffe, die konstante V. R.-Werte zeigen, vergleichen wir die Werte von A und A_p. Für Stoffe, die von T/T_B abhängige V. R.-Werte zeigen, ist der Einfluß des exponentiellen Faktors noch vorhanden.

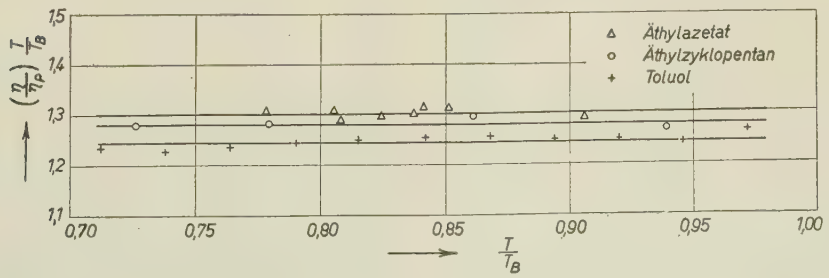


Abb. 3 V.R.-Werte gegen reduzierte Temperatur für Äthylazetat, Athylzyklopentan und Toluol

In früheren Arbeiten zeigte Nissan, daß die „Gestalt" der Moleküle die Stellung eines Stoffes relativ zu den n-Paraffinen bestimmt. Ein Stoff, der aus länglichen Molekülen besteht, ist den n-Paraffinen ähnlicher als ein Stoff aus kugelförmigen Molekülen. Diese These ist wohl nützlich, kann aber nicht in allen Fällen angewendet werden. Tetrachlorkohlenstoff, ein beinahe kugelförmiges Molekül, zeigt hohe und veränderliche V.R.-Werte. Man findet auch, daß mit verschwindender Kugelsymmetrie die V.R.-Werte kleiner und konstant werden. Man findet z. B.:

$$CCl_4 > CHCl_3 > CH_2Cl_2; C_2H_5Br > n\text{-}C_3H_7Br$$

$$2,2\text{-Dimethylbutan} > 2\text{-Methylpentan}$$

$$C_6H_6 > C_6H_5 \cdot C_6H_3 > C_6H_5 \cdot C_2H_5$$

Die These wird weiter gestützt durch die Tatsache, daß die großen und veränderlichen V.R.-Werte sich mit ansteigendem T/T_B dem Werte von V.R. = 1 nähern. Man kann daher annehmen, daß die Gestalt der n-Paraffine mit ansteigender Temperatur und in der Nähe des Siedepunktes kugelförmiger wird. Es kann also behauptet werden, daß die Moleküle der n-Paraffine, die im Kristallzustand aus langgestreckten Ketten bestehen, sich im flüssigen Zustand allmählich zu kugelförmigen Gebilden umwandeln. Man muß aber zur gleichen Zeit annehmen, daß die Symmetrie unabhängig ist von der Länge der Kette, da die Grundlage der Vergleichsmethode die Unabhängigkeit von der Kettenlänge bei gleichem T/T_B ist. Leider ist aber „Gestalt" schwer zu definieren, da sie doch von der *inneren Beweglichkeit* der Moleküle abhängt, und wir müssen uns auch mit dieser Frage beschäftigen.

Wenn zwei ähnliche Gruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, dann ist die freie Rotation um die Kohlenstoffbindungen in der Nähe dieser Gruppen behindert. Ein einfaches Beispiel ist 1,2-Dichloräthan, dessen Verhalten von Smyth und seinen Mitarbeitern (12) untersucht wurde. Vom geometrischen Standpunkt können die Chloratome im extremen Fall zwei Lagen zueinander einnehmen, nämlich die *cis*- und die *trans*-Lage. Wenn die zwei Lagen gleichen Energien entsprechen würden, dann wäre freie Rotation um die Kohlenstoffbindung möglich. In der *cis*-Lage findet aber gegenseitige Abstoßung der Chloratome statt und ein Potential entsprechend 2 kg-cal/Mol muß überwunden werden, damit diese Konstellation auftritt. Diese Energie ist nun viel größer als die Wärmeenergie bei normalen Temperaturen, und nur wenige Moleküle können die *cis*-Lage der Chloratome besitzen. An Stelle von freier innerer Rotation finden nur Schwingungen um die *trans*-Stellung herum statt. Die V. R.-Werte von 1,2-Dichloräthan sind sowohl groß, als auch veränderlich (2,15 ± 0,21 über dem Temperaturbereich, für den Daten vorhanden sind).

In vielen anderen Fällen kann die Behinderung der inneren Rotation ebenfalls mit großen und veränderlichen V.R.-Werten in Verbindung gebracht werden. Zusammentreffen von mehreren Methylgruppen an demselben oder an benachbarten Kohlenstoffatomen entspricht einer behinderten inneren Rotation. 2-Methylpentan gibt einen konstanten V.R.-Wert von 0,97, während 2,3-Dimethylbutan einen Wert von 1,15 gibt, der stetig mit anwachsendem T/T_B kleiner wird. Für 2,2,3-Trimethylbutan vermindert sich der V.R.-Wert von 1,76 bei $T/T_B = 0{,}772$ zu 1,60 bei $T/T_B = 0{,}885$. Tab. 4 zeigt weitere Ergebnisse:

Tabelle 4

Werte von $\left(\frac{\eta}{\eta_p}\right)_{T/T_B}$

Ring-Kohlenwasserstoffe	
Benzol	1,86—1,65
Toluol	1,22
Äthylbenzol	1,12
o-Xylol	1,11
n-Octylbenzol	1,01
Ester	
Essigsäure-methylester	1,34
Propionsäure-methylester	1,29
Buttersäure-methylester	1,27
Essigsäure-äthylester	1,30
Ameisensäure-propylester	1,45

Organische Halogenverbindungen

Alkyl	Chlorid	Bromid	Jodid
n-Propyl	1,32	1,56	1,69
iso-Propyl	1,34	1,62	1,75
iso-Butyl	1,39	1,55	1,67

In den Estern und in den monosubstituierten Alkylhalogenen scheinen die elektronegativen Gruppen die elektropositiven Alkylgruppen anzuziehen, und die innere Rotation ist anscheinend durch ein Anziehungspotential behindert. Das Atomvolumen scheint in den Halogenverbindungen den elektronegativen Eigenschaften entgegenzuarbeiten. Die Methylgruppen im Isopropyl verursachen größere Behinderung als die bewegliche Äthylgruppe im n-Propyl. Das große Gruppenmoment C-Cl

beeinflußt die Äthylgruppe im Isobutyl in stärkerem Maße als die Methylgruppe im Isopropyl. Für die Bromide und Jodide verursachen die kleineren Gruppenmomente den entgegengesetzten Effekt. Im allgemeinen hat aber das Atomvolumen den größeren Einfluß und wir finden

$$Cl < Br < J\,.$$

Gestalt und innere Beweglichkeit sind aber nicht die einzigen Faktoren, die die V.R.-Werte bestimmen. Ein gutes Beispiel dafür ist Trimethyläthylen, das wohl als ein sehr starres Molekül angesehen werden kann. Die drei Methylgruppen und die Doppelbindung verursachen eine sehr starke Hinderung der inneren Rotation. Trotzdem gilt für diesen Stoff V.R. = 0,858. Andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Isopren und Hexadien geben auch niedrige Werte. Verminderte Elektronenpolarisation kann vielleicht als eine Erklärung dafür herangezogen werden. Für diese Eigenschaft findet man ganz allgemein

ungesättigte Kohlenwasserstoffe < Paraffine

und auch

Benzol < Zyklohexan

also dieselbe Reihenfolge wie bei den V.R.-Werten.

Der Einfluß der inneren Beweglichkeit auf die Viskositätsenergie

Man kann erwarten, daß innere Beweglichkeit einen Einfluß auf die Viskositätsenergie hat. Innerhalb einer Reihe von Homologen wächst E_{visc} normalerweise mit dem Molekulargewicht. Dies kann durch steigende Größe der Moleküle verursacht werden und muß, wenn Vergleiche angestellt werden sollen, kompensiert werden. Bei Betrachtung der V.R.-Werte wird der Einfluß der Moleküle neutralisiert, da die größenunabhängige T/T_B-Funktion verwendet wurde. Für E_{visc} kann dasselbe erzielt werden, wenn man die Energie durch das Molekulargewicht M dividiert. Der Ausdruck E_{visc}/M, den man auf diese Weise erhält, stellt die Energie per Gramm des Stoffes dar, wie es auch für die Verdampfungswärme üblich ist. Werte von E_{visc}/M bei 20 ° C wurden für eine große Anzahl von Stoffen bestimmt. In den Abb. 4, 5 und 6 sind die E_{visc}/M-Werte gegen M für die n-Paraffine, für die monosubstituierten Zyklohexane und für die mono-substituierten

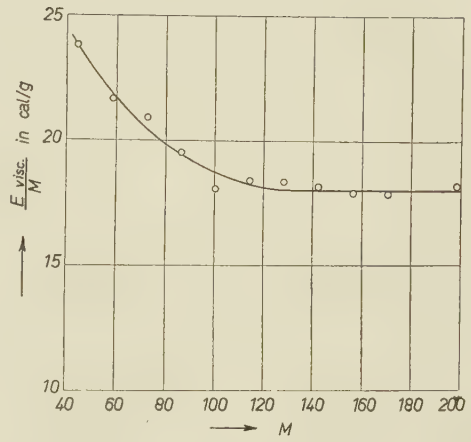


Abb. 4 E_{visc}/M gegen Molekulargewicht für n-Paraffine

Benzole aufgetragen. Für alle diese Kohlenwasserstoffe ist E_{visc}/M groß für die ersten Glieder der Reihe und fällt dann zu einem asymptotischen Wert von 18 bis 20 cal/g für die höheren Glieder.

Um dieses Verhalten zu deuten, müssen wir uns im einzelnen mit den n-Paraffinen beschäftigen. Im Äthan können die zwei Methylgruppen im extremen Fall eine von den zwei Lagen einnehmen. Die C-H-Bindungen können entweder direkt übereinander oder um 60 ° gegeneinander verdreht sein. Das Potential, das die letztere Stellung wahrscheinlicher macht, ist ungefähr 3 kg-cal/Mol, also viel größer als die Wärmeenergie bei gewöhnlichen Temperaturen. Die freie Rotation um die C-C-Bindung ist behindert. Im Propan ist das Hinderungspotential zwischen der *cis*- und *trans*-Stellung der Methylgruppen ungefähr 3,3 kg-cal/Mol und für Butan 3 kg-cal/Mol, so daß die *trans*-Stellung immer die wahrschein-

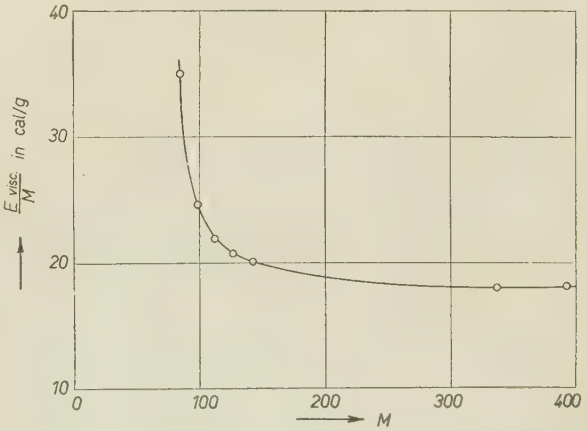


Abb. 5 E_{visc}/M gegen Molekulargewicht für substituierte Zyklohexane

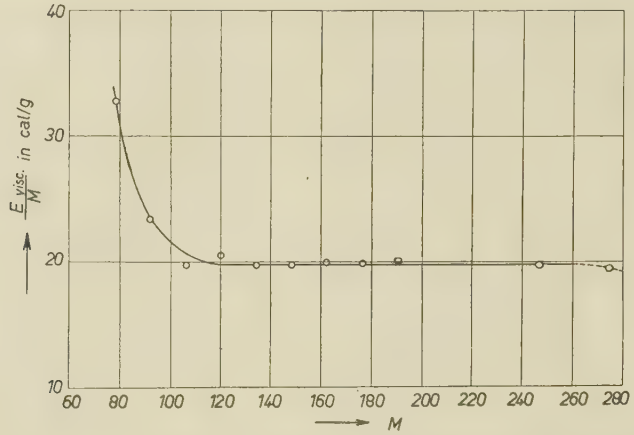


Abb. 6 $E_{visc.}/M$ gegen Molekulargewicht für monosubstituierte Benzolderivate

lichere ist. Diese Feststellung läßt sich mit Hilfe der Theorie über die spezifische Wärme treffen. Es ist daher anzunehmen, daß die n-Paraffine bis C_4 eine gestreckte Form der Kette haben. Für längere Ketten sind die Methylgruppen weiter voneinander entfernt und eine freie Rotation um die mittleren C-C-Bindungen kann leichter stattfinden. Man kann daher annehmen, daß ein Unterschied im Verhalten zwischen den niederen und den höheren n-Paraffinen existiert und die Grenze zwischen den zwei Gruppen ungefähr bei C_5 oder C_6 liegt. Dies kann auch aus geometrischen Überlegungen geschlossen werden. Treloar (13) untersuchte das einfache geometrische Problem: Bei einer bestimmten Länge der C-C-Bindung und einem bestimmten Valenzwinkel wurde die Wahrscheinlichkeit der Abstände zwischen den Enden der Kette auf graphischem Wege ermittelt. Einige der Ergebnisse von Treloar sind in Abb. 7 wiedergegeben.

Mit der Dreigliedkette, also z. B. Butan, strebt die Wahrscheinlichkeit nach unendlich für zwei bestimmte Abstände. Der kleinere dieser Abstände entspricht der *cis*-Stellung, die thermodynamisch unwahrscheinlich ist. Die größere Entfernung entspricht der *trans*-Stellung. Die Viergliedkette zeigt ein Maximum in der Mitte, aber die Wahrscheinlichkeit strebt nach unendlich, wenn die Kette vollkommen gestreckt ist. Die Fünfgliedkette zeigt ein Maximum,

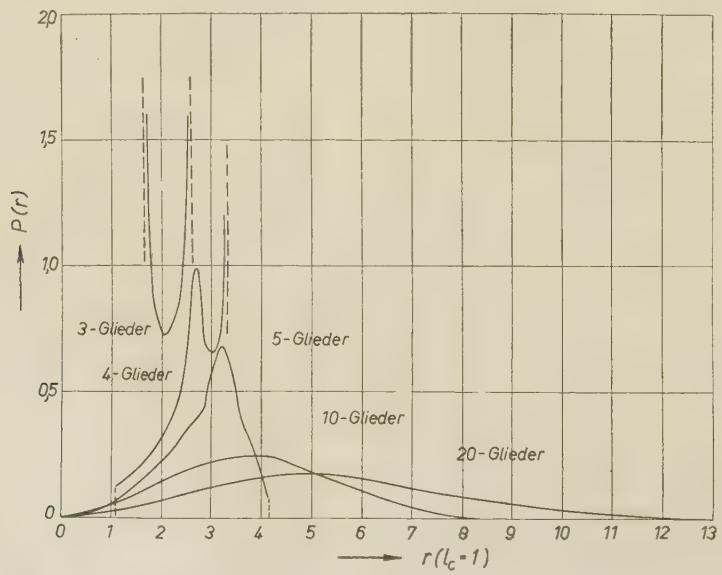


Abb. 7 Wahrscheinlichkeit der Abstände der Kettenenden für 3, 4, 5, 10 und 20-gliedrige C-Ketten (nach Treloar)

aber die Kurve strebt nicht nach unendlich. Hexan kann daher eine mehr oder weniger eingerollte Form einnehmen, da es mehrere Stellungen gibt, in denen freie Rotation möglich ist. Die Zehngliedkette (C_{11}) und die Zwanziggliedkette (C_{21}) zeigen Maxima, die immer flacher werden. Längere Ketten können sich also selber einrollen. Man kann annehmen, daß das Abflachen der Kurven in Abb. 7 mit der freien Rotation in längeren Ketten verbunden ist. Außer den Überlegungen, die von Geometrie und den Ergebnissen der Theorie der spezifischen Wärme abgeleitet werden können, ließe sich auch die kritische Temperatur verwenden. Im Falle der behinderten Rotation wird ein Ansteigen der sonst vollständig additiven partiellen T c^3-Werte beobachtet (14).

Das Einrollen der Paraffinketten ist natürlich auch mit dem Auftreten von *intra*molekularen Dispersionskräften verbunden, die zwischen verschiedenen Teilen desselben Moleküls wirken. Entrollen der Kette kann wohl während viskosen Fließens auftreten, besonders bei sehr langen Ketten. Die Ergebnisse für die Isoparaffine stimmen mit der Anschauung überein, daß die Hinderung der inneren Rotation eine Erhöhung der E_{visc}/M-Werte bewirkt. 2, 3-Dimethylbutan gibt einen Wert von 22,2 cal/g und 2, 2, 3-Trimethylbutan einen Wert von 24,8 cal/g. Mit ansteigender Kettenlänge wird der Einfluß der Verzweigung kleiner.

Ein weiterer Beweis für die obige Anschauung ist die Tatsache, daß die Zyklohexane mit zwei Seitenketten, die *cis*-Isomere, den größeren Wert zeigen. Stellung 1, 2 gibt den größten Anstieg. Innerhalb der Xylole findet man die Anordnung

ortho > para > meta,

ähnlich wie bei den Zyklohexanen (siehe Tafel 5).

Tabelle 5

Werte von E_{visc}/M, cal/g

Dimethylzyklohexane

Stellung	cis	trans
1,2	25,6	21,4
1,3	23,0	19,9
1,4	23,4	20,9

Xylole

ortho	22,7
meta	19,8
para	20,7

Säureester ordnen sich auch erwartungsgemäß an, nämlich:

Ameisensäure > Essigsäure > Propionsäure > Buttersäure

Tabelle 6

Werte von E_{visc}/M, cal/g

Ester

	Methyl	Äthyl	*n*-Propyl
Ameisensaures	26,5	24,2	24,1
Essigsaures	24,6	22,7	21,0
Propionsaures	24,1	21,0	—
Buttersaures	21,5	—	—

In unseren Untersuchungen kommen wir also zu dem Schluß, daß eine direkte Beziehung zwischen behinderter innerer Rotation und dem Anstieg der E_{visc}/M-Werte besteht. Es ist jedoch heute noch nicht möglich, den Anstieg von E_{visc}/M quantitativ mit der Stärke der Hinderungspotentiale in Bezug zu bringen. Wäre dies schon möglich, dann wäre eine Brücke geschlagen zwischen den Ergebnissen des Teiles der Thermodynamik, der sich mit spezifischer Wärme beschäftigt und der Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit habe ich versucht, die verschiedenen Bedingungen zu zeigen, die insgesamt die Viskosität von Flüssigkeiten bestimmen. Der wichtigste Faktor ist die Art der Kräfte, die zwischen Molekülen existieren. Die geometrische Anordnung spielt wohl eine Rolle, aber wichtiger ist die Konstitution der Moleküle, d. h. die Art der Atome, aus denen ein Molekül aufgebaut ist, und die Weise, in der die Atome in dem Molekül angeordnet sind. Diese letzteren Bedingungen bestimmen die Gestalt und die innere Beweglichkeit der Moleküle, die beide wesentlich sind.

Abschließend möchte ich auf meine enge Mitarbeit mit Herrn Dr. A. H. Nissan hinweisen. — Die vorliegende Arbeit ist mit der Erlaubnis des derzeitigen Direktors unseres Instituts veröffentlicht.

Literaturverzeichnis

1) Grunberg und Nissan, Trans. Far. Soc. **45**, 125 (1949).
2) Bernal und Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 513 (1933).
3) Heymann und Harrap, Chem. Rev. **1951**.
4) Grunberg und Nissan, Nature **164**, 799 (1949).
5) Grunberg und Nissan, ibid. **156**, 241 (1945).
6) Ward, Neale und Bilton, ibid. **166**, 905 (1950).
7) Morris und Schnurmann, ibid. **167**, 317 (1951).
8) Rehstab, Dissertation, Bonn (1868.)
9) Nissan, Clark und Nash, J. Inst. Pet. **26**, 155 (1940).
10) Nissan, Phil. Mag. **32**, 441 (1941).
11) Grunberg und Nissan, Rheologen-Tagung, Reading, September 1950.
12) Smyth, Dornte und Wilson, J. Am. Chem. So. **53**, 4242 (1931).
13) Treloar, Proc. Phys. Soc. **55**, 345 (1943).
14) Grunberg und Nissan, Trans. Far. Soc. **44**, 1013 (1948).

Aus dem Hermann-Föttinger-Institut für Strömungstechnik, Technische Universität Berlin-Charlottenburg

Bemerkungen zum Weissenberg-Effekt vom Standpunkt der Kontinuumsmechanik*)

Von C. Schreck und R. Wille

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Dezember 1952)

An zwei einfachen Versuchen lassen sich charakteristische mechanische Phänomene demonstrieren, die eine Reihe nicht-Newtonscher Flüssigkeiten, und zwar hauptsächlich Kolloide, zeigen. Beim ersten Versuch wird eine frei auf der Flüssigkeit schwimmende Platte von Hand ein wenig um ihre Achse gedreht. Läßt man die Platte nach Aufhören der Bewegung los, so bleibt sie bei Newtonschen Flüssigkeiten in Ruhe, während sie bei nicht-Newtonschen um einen kleinen Winkel zurückdreht. Nach dem Newtonschen Stoffgesetz $\tau = \eta\, \partial\gamma/\partial t$ ist die Spannung τ der Verformungsgeschwindigkeit $\partial\gamma/\partial t$ proportional. Mit Aufhören der Bewegung ($\partial\gamma/\partial t = 0$) verschwinden in Newtonschen Flüssigkeiten also auch die Schubspannungen. Wenn — wie in diesem Versuch — offenbar auch noch in der Ruhe rückdrehende Spannungen wirksam werden, so charakterisiert das geradezu das nicht-Newtonsche Verhalten. Man beobachtet ferner, daß sich die Rückdrehung der Platte verhindern läßt, wenn sie hinreichend lange in der Endlage festgehalten wird. Die Restspannungen klingen also zeitlich ab.

Den zweiten Versuch erläutert die schematische Abb. 1. Ein zylindrisches, mit einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit gefülltes Gefäß rotiert um seine lotrechte Achse. Taucht man nun von oben einen koaxialen ruhenden Hohlzylinder in die Flüssigkeit, so beginnt diese an seiner äußeren und inneren Wand hochzuklettern. Dieses Phänomen ist nicht etwa auf Massenkräfte zurückzuführen, denn einmal ist die Drehung sehr langsam, zweitens tritt der gleiche Effekt auf, wenn umgekehrt das Gefäß ruht, und der Hohlzylinder rotiert, und schließlich zeigen ihn Newtonsche Flüssigkeiten etwa gleicher Zähigkeit nicht. In der englischen Literatur wird diese Erscheinung als Weissenberg-Effekt bezeichnet.

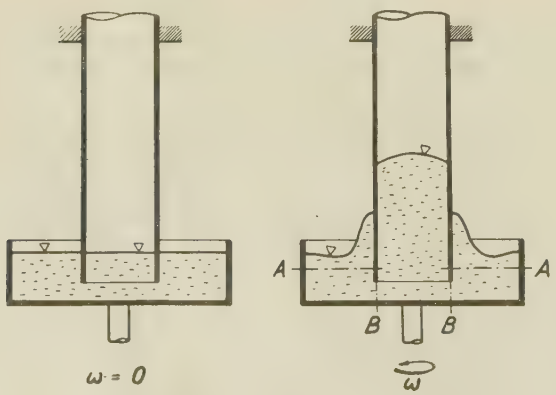


Abb. 1 Weissenberg-Effekt (Versuchsschema)

Zur Demonstration wurde in beiden Versuchen eine handelsübliche Gummilösung benutzt. Die gleichen Effekte zeigen sich ebenso an einer ganzen Reihe anderer Stoffe, z. B. Stärkelösungen, Melasse und Syrup, auch Wasser-Öl-Emulsionen usw.

Sieht man die beiden eben gezeigten Phänomene vom Standpunkt der Kontinuumsmechanik, so führt ihre mechanische Deutung und mathematische Erfassung letztlich auf die Aufgabe, Stoffgesetze — also Beziehungen zwischen Spannung und Verformung — zu formulieren, die solche Erscheinungen beschreiben.

Es sei angemerkt, daß es eine Frage ist, ob die Kontinuumsmechanik überhaupt Erscheinungen an solchen Flüssigkeiten erfassen kann angesichts der Tatsache, daß sie mit der Inanspruchnahme der Infinitesimalrechnung zu gewissen Idealisierungen (wie Homogenität usw.) gezwungen ist, und daß andererseits bei der Erforschung von Struktur und Teilchenkonfiguration in diesen Flüssigkeiten zumindest sehr komplizierte Zusammenhänge offenbar werden, die sich vielleicht so summarisch garnicht behandeln lassen.

Ohne diese Frage direkt zu berühren, soll mit dieser Bemerkung auch nur darauf hingewiesen werden, daß sich die Möglichkeiten der Kontinuumsmechanik nicht in den vielen Formen eindimensionaler Gesetze erschöpfen, sondern daß schon zum Beispiel der bekannte Maxwellsche Ansatz, wenn man ihn mehrdimensional faßt, diese beiden Effekte qualitativ beschreibt.

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, Oktober 1951.

Man kann den Maxwellschen Ansatz als Superposition zweier Stoffgesetze auffassen, nämlich des Hookeschen — durch das ein elastisches — und des Newtonschen, durch das ein viskoses Verhalten des Stoffes beschrieben wird.

Bleibt man vorläufig der Einfachheit halber bei der eindimensionalen Form, so lauten beide Ansätze:

Hooke	Newton
$\tau = G\gamma$	$\tau = \eta\,\partial\gamma/\partial t$

wobei τ die Schubspannung, γ und $\partial\gamma/\partial t$ Verformung, bzw. Verformungsgeschwindigkeit bedeuten. G und η sind die beiden Stoffkonstanten. Umgeformt auf die Verformungsgeschwindigkeiten, also nach zeitlicher Ableitung des Hookeschen Gesetzes, folgt:

$$\partial\gamma/\partial t = \frac{1}{G}\,\partial\tau/\partial t \qquad \partial\gamma/\partial t = \frac{1}{\eta}\,\tau$$

Die Überlagerung gibt nach Multiplikation mit η

$$\eta\,\partial\gamma/\partial t = \tau + T\,\partial\tau/\partial t$$

das bekannte von Maxwell angegebene Stoffgesetz, wobei $T = \eta/G$ mit der Dimension einer Zeit als Relaxationszeit bezeichnet wird. Dieses Stoffgesetz beschreibt Phänomene, wie sie im ersten Versuch gezeigt wurden. Z. B. können nach Aufhören einer Bewegung ($\partial\gamma/\partial t = 0$) Restspannungen auftreten, die entweder die beschriebene Nachwirkung zeigen, oder bei festgehaltenem Verformungszustand nach einem Exponentialgesetz relaxieren.

In seiner eindimensionalen Fassung hat der Maxwellsche Ansatz aber, genau wie auch andere Stoffgesetze, nur die formale Bedeutung einer charakteristischen Stoffrelation. Spannungen und Deformationen in einem Stoff sind Zustände des Raumes und als solche nur durch einen Ausdruck mit neun Komponenten, also etwa einen Tensor, zu erfassen. Die Stoffgesetze selbst werden dann durch Beziehungen zwischen diesen Tensoren dargestellt.

Auf dem gleichen Wege wie im eindimensionalen Fall kommt man durch Superposition des Hookeschen und Newtonschen Gesetzes formal zu dem Maxwellschen Ansatz in Tensorform, wie es schon Hohenemser und Prager[1]) zeigten. Eine für ihre Auswertung bedeutsame Bemerkung ist aber wohl erstmals von Fromm[2]) angegeben worden und kommt neuerlich in noch allgemeinerer Form bei Oldroyd[3]) zum Ausdruck. Fromms Hinweis bezieht sich auf die den Ableitungen in der eindimensionalen Form analogen Zeitableitungen der Tensoren. Beide Stoffgesetze, das Hookesche und das Newtonsche, sind auf ein mit dem Stoff bewegtes, also „teilchenfestes" Koordinatensystem bezogen. Andererseits wird die Formulierung der Randbedingungen wie auch des Ergebnisses in „raumfesten" Koordinaten benötigt. Das bedeutet, daß die Stoffgesetze für eine Auswertung auf raumfeste Koordinaten transformiert werden müssen. Die Zeitableitungen der Tensoren sind also substantielle Ableitungen, bei deren Transformation neben den lokalen auch konvektive und rotative Glieder auftreten können.

Im Rahmen dieses Berichtes kann auf Einzelheiten nicht eingegangen werden; die ausführliche Ableitung wie auch die Durchrechnung einiger einfacher Fälle findet sich in den beiden zitierten Arbeiten von Fromm. Hier soll nur das Ergebnis der Rechnung für ein einfaches Beispiel angegeben werden, nämlich für die stationäre ebene Scherbewegung einer Maxwellschen Flüssigkeit zwischen zwei planparallelen Platten im Abstande a voneinander (Abb. 2), von denen die obere mit der Geschwindigkeit c nach rechts bewegt wird, während die untere ruht. Dabei ist die Deformationsgeschwindigkeit $\partial\gamma/\partial t = c/a$, und die Drehung $\omega = -c/2a$. Die Ergebnisse des für den gleichen kinematischen Fall mit dem Newtonschen und mit dem Maxwellschen Ansatz durchgerechneten Beispiels sind in der Abb. 3 einander gegenübergestellt. Bei „Maxwellschen Flüssigkeiten" tritt also in der Flüssigkeit noch Druck quer zu den Platten und Zug in Richtung der Platten auf. Absolut sind beide Normalspannungen gleich, zwischen Spannungen und Deformationsgeschwindigkeit besteht kein linearer Zusammenhang, und außerdem geht die Drehung in

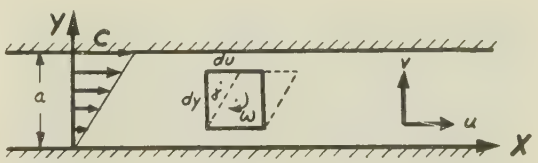


Abb. 2 Kinematik der ebenen Scherströmung

[1]) Zamm, 12, 4 (1932).
[2]) Ing. Arch. 4, 452 (1933), und Zamm, Bd. 28, H. 2 (1948), S. 43.
[3]) Proc. Roy. Soc. A 200, 523.

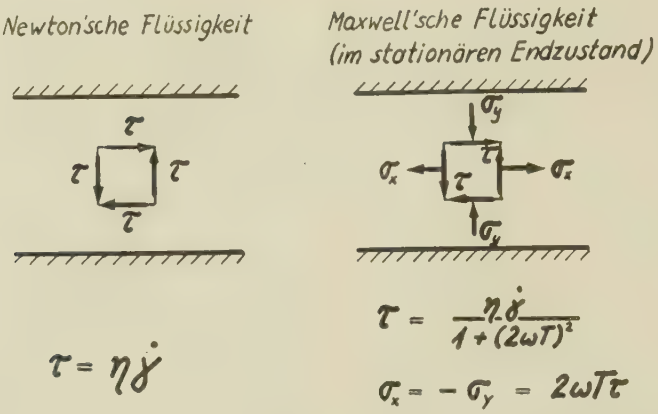


Abb. 3 Spannungsverteilung in Newtonscher und Maxwell'scher Flüssigkeit (bei ebener stationärer Strömung)

diese Beziehung ein. Die gleiche Scherströmung läßt sich auch bei zeitlicher Änderung der Geschwindigkeit — also als instationäres Problem — rechnerisch behandeln. Dabei ergeben sich, ähnlich wie im eindimensionalen Beispiel, Nachwirkungs- und Relaxationserscheinungen.

In Verallgemeinerung dieses Ergebnisses wird man wenigstens qualitativ aussagen dürfen, daß überall da, wo die Flüssigkeit eine Scherbewegung ausführt Zug in, und Druck quer zur Scherrichtung auftritt, und zwar an den Stellen großer Drehung am stärksten. Mit dieser Vorstellung über den Deformationsmechanismus läßt sich nun der Weissenberg-Effekt erklären. Die Flüssigkeitsbewegung zwischen den beiden Zylindern gleicht der Couette-Strömung. Aus einer eigenen Arbeit über die Geschwindigkeitsverteilung in nicht-Newtonschen Flüssigkeiten ist die Abb. 4 wiedergegeben. Sie zeigt eine Zeitaufnahme der Flüssigkeitsoberfläche (eine 15%ige Lösung von Polyvinylalkohol in Wasser) bei Rotation des äußeren und Ruhe des inneren Zylinders. Aufgestreute Teilchen geben den in der Zeit zurückgelegten Weg an. Die Auswertung einer Reihe solcher Aufnahmen ergab die in Abb. 5 dargestellte Geschwindigkeitsverteilung.

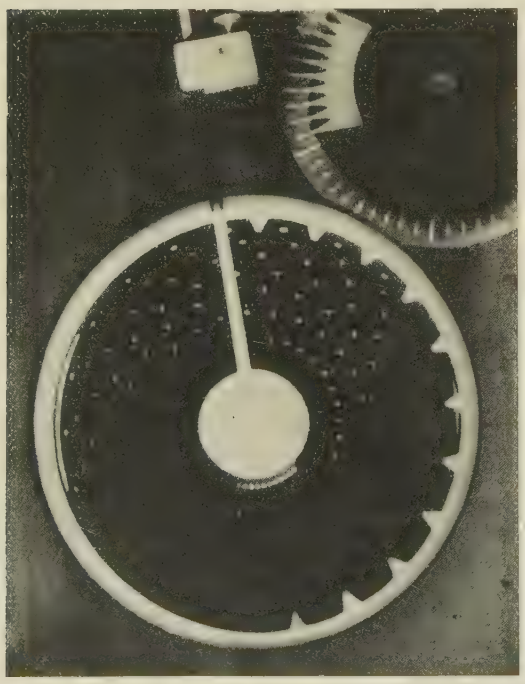
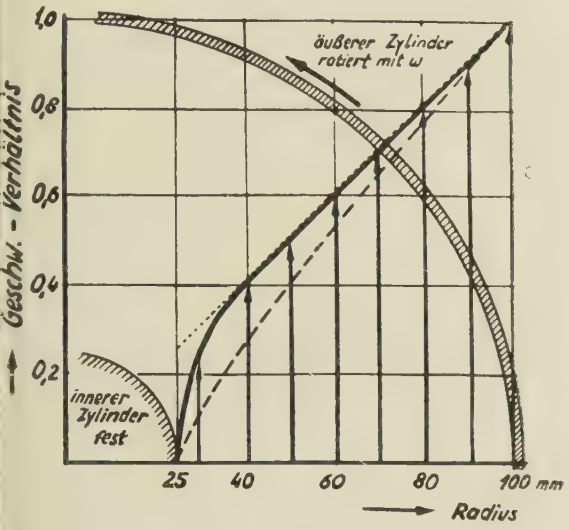


Abb. 4 Aufnahme der Oberfläche einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit Drehzahl: äuss. Zyl. n=2,5 U/m. inn. Zyl. fest Belichtg.: 11 mal jede Sekunde $^1/_{10}$ sek belichtet

Diesem Ergebnis entsprechend wurde in Abb. 6, die den Weissenberg-Versuch zeigt, die an zwei markanten Stellen der Flüssigkeit zu erwartende Geschwindigkeitsverteilung eingezeichnet und der daraus zu folgernde Spannungszustand dargestellt. Zwischen den Zylindern wird die Flüssigkeit unter der Reaktion des radialen Drucks zum inneren Zylinder gedrängt. Da einzig die kräftefreie Oberfläche ausweichen kann, muß die Flüssigkeit bis zum Erreichen der Gleichgewichtslage am inneren Zylinder hochklettern. Die in Umfangsrichtung wirkenden Zugspannungen unterstützen diese Bewegung, vergleichbar etwa mit dem Druck, den ein eiserner Reifen auf ein Faß ausübt. Auch zwischen Zylinder und Boden tritt der gleiche Effekt ein, nur mit der Wirkung in Achsrichtung nach oben.

Es liegt nahe, diese Deutung des Weissenberg-Effektes an anderen, kinematisch einfacheren und übersichtlicheren Versuchen zu überprüfen. So wurde an unserem Institut die Scherbewegung der Flüs-



— — — Newton'sche Flüssigkeit
——— Nicht-Newton'sche Flüssigkeit (15% Lösung Polyviol in Wasser)
····· Starrer Körper (bei Gleiten am inneren Zylinder)

Mittel aus 12 Versuchen bei n = 0,75 — 6 U/min

Abb. 5 Geschwindigkeitsverteilung bei der Couette-Strömung einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit

sigkeit zwischen zwei rotierenden planparallelen Platten untersucht (Abb. 7) und dabei an der festen Platte längs eines Durchmessers die Druckverteilung als Höhe der Flüssigkeitssäule bestimmt.

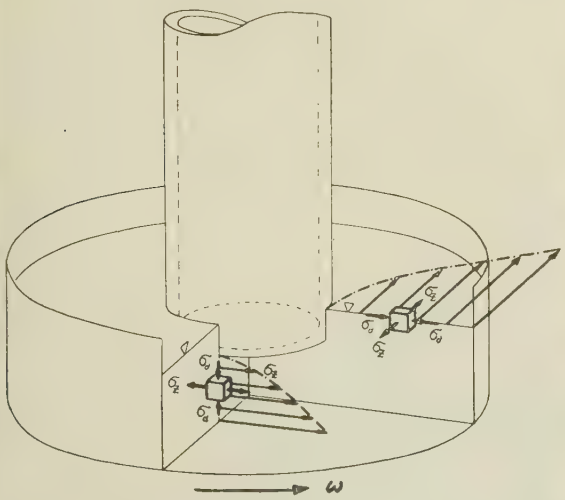


Abb. 6 Schema der Geschwindigkeits- und Spannungsverteilung beim Weissenberg Effekt

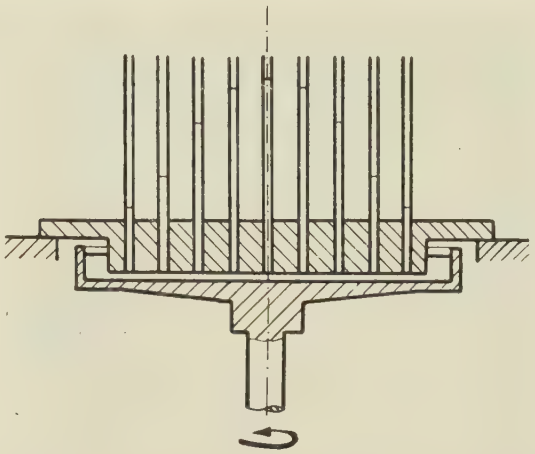


Abb. 7 Versuchsschema für die Scherströmung zwischen zwei rotierenden Platten

Abb. 8 zeigt den Gesamtaufbau des Versuchs und Abb. 9 die Höhe der Flüssigkeitssäulen während eines Versuchs an einer Wasser-Öl-Emulsion (etwa 10% Wasser). Die nach der gleichen Überlegung wie beim Weissenberg-Effekt zu erwartende Druckverteilung mit einem Maximum in Achsmitte wird in diesem Bild angenähert wiedergegeben. Das gleiche, aber wasserfreie Öl (Shell B 5), eine Newtonsche Flüssigkeit, zeigt diesen Effekt nicht.

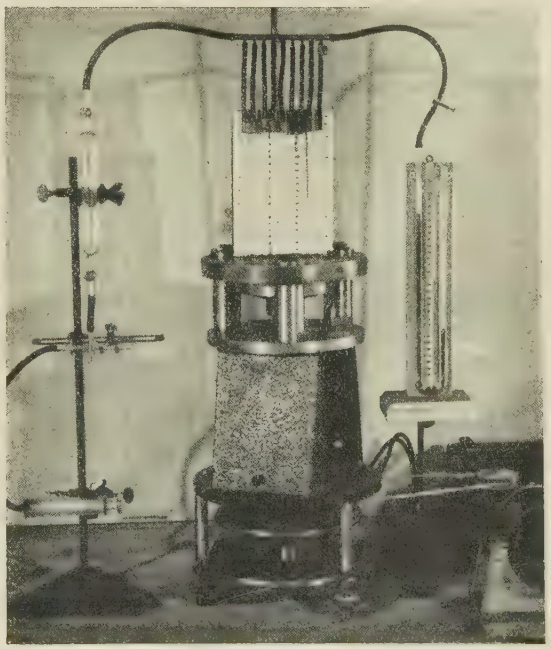


Abb. 8 Versuchsaufbau für die Scherströmung zwischen zwei rotierenden Platten

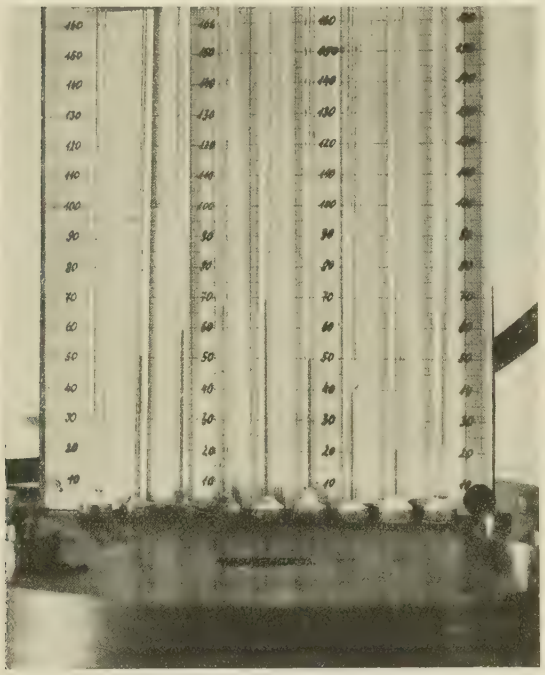


Abb. 9 Angezeigte Druckhöhen bei einer Öl-Wasser-Emulsion (Versuch entspr. Bild 8)

Zusammenfassung

Der einfache Maxwellsche Superpositionsansatz beschreibt die Relaxation der Schubspannungen und die eigenartigen, quer wirkenden Normalspannungen in nicht-Newtonschen Flüssigkeiten qualitativ. Wie weit er zu quantitativ richtigen Ergebnissen führt, müssen exaktere Messungen erweisen, zumindest deutet aber die Analogie zwischen Rechnung und Versuch, wenn sie nicht eine rein zufällige sein sollte, einen fruchtbringenden Weiterweg zur Erforschung des Strömungs-Mechanismus in nicht-Newtonschen Flüssigkeiten an.

Diskussionsbemerkungen

H. Fromm (Mainz). Ich will kurz Bezug darauf nehmen, daß der Vortragende an meine Untersuchungen aus dem Jahre 1948 angeknüpft hat. Ich habe manchmal darüber nachgedacht, ob ich mit diesen Überlegungen auf dem richtigen Wege bin; so schön das Ergebnis auch ist, läßt sich manches auch anders auffassen. Ich erwähnte vorhin, daß man vielleicht zwei Arten Maxwellscher Flüssigkeiten unterscheiden muß: eine, bei der ein solcher Drehungseffekt nicht vorliegt, und eine andere, bei der er vorliegt. Nun bin ich gewissermaßen überrascht und erfreut darüber, daß sich hier Erscheinungen, das „Weißenberg-Phänomen" und andere, ergeben, die sichtlich, wenn auch vorläufig noch nicht in letzter quantitativer Präzision, aber doch qualitativ sich in dem Sinne befinden — und ich möchte sagen, zunächst einmal haben diese Phänomene qualitativ ihre Erklärung gefunden. Das ist etwas, was mich persönlich ganz besonders freut, und ich gewinne dadurch wieder etwas weiteres Zutrauen zu dem, was ich früher überlegt habe.

Eine andere Frage ist die: was heißt nicht-Newtonsche Flüssigkeiten? Die Bezeichnungen gehen offensichtlich auseinander. Ich bezeichne mit Newtonscher Flüssigkeit eine solche, bei der dieses Gesetz nicht gilt. Also eine Viskositätserscheinung ohne nebenher auftretende Elastizität.

Es scheinen da andere Gepflogenheiten, andere Auffassungen zu sein. Das ist, glaube ich, ein Thema, das für Fragen der Normung außerordentlich wichtig ist. Die Struktur eines Stoffes ist bestimmend für die Eigenschaften, sie hängt aber selbst wieder ab vom Zustand. Eine wesentliche Frage ist: was heißt überhaupt Struktur, und ist sie eine Voraussetzung für die Eigenschaften? Es wird sich darum handeln, die Gesetzmäßigkeit der Flüssigkeiten durch irgendwelche Größen zu erfassen, die erst im Zusammenhang mit den Versuchsbedingungen die besondere Struktur ergeben. Struktur ist also nicht das Ursprüngliche, sondern ein Mittelding. Die Formgebung im einzelnen ist eine Funktion des Strömungszustandes. Wenn man versucht, Normen einzuführen, darf man nicht irgendeine bestimmte Vorstellung einführen, die sich gar nicht bis ins einzelne beibehalten läßt.

(*Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden*)

Sol-thixotropes Verhalten von Schmierflüssigkeiten*)

Von F. W. Häußler

(Eingegangen am 5. Februar 1952)

In den letzten Jahren haben sich mehrfach Anzeichen dafür ergeben, daß die Zähigkeit von Schmierölen außer durch Temperatur, Druck und Geschwindigkeitsgefälle auch durch die Wirkung einer fortdauernden mechanischen Beanspruchung und anschließender Ruhepausen beeinflußt wird. Der Vorgang des Zähigkeitsabfalles während der Beanspruchung und des Wiederanstieges der Zähigkeit während des Stillstandes, also die reversible Umwandlung zwischen zwei Phasen endlicher Zähigkeit, ist dem Kolloid-Physiker bereits bekannt. Von Wo. Ostwald wurde dafür der Begriff „Sol-Thixotropie" geprägt. Nur wenig bekannt ist dagegen, daß auch Schmieröle ein derartiges Verhalten zeigen können.

Über eine Apparatur, die zum Zweck einer näheren Untersuchung sol-thixotroper Vorgänge im Hinblick auf die Schmierungstechnik erbaut wurde, und die mit ihr erzielten Versuchsergebnisse soll kurz berichtet werden. Ein ausführlicher Bericht ist vom Verfasser

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, Oktober 1951.

unter dem Titel „Reversible Zähigkeitsänderungen von Schmierflüssigkeiten bei mechanischer Beanspruchung" im Akademie-Verlag, Berlin 1951, erschienen.

Die Versuchsanlage besteht in ihrem Hauptteil aus zwei ebenen, runden, übereinander parallel angeordneten Platten, die unter der zu prüfenden Flüssigkeit stehen und von denen die obere eine periodische Auf- und Abbewegung mit einem Hub von 1,36 mm ausführt, ohne die untere Platte zu berühren (engster Spalt 0,05 mm). Diese Bewegung wird mit Hilfe eines Kreisexzenters erzeugt, der auf der Welle eines regelbaren Elektromotors angebracht ist (Regelbereich 0 . . . 2800 U/min). Die Zug- bzw. Druckkräfte, die bei der Aufwärts- bzw. Abwärtsbewegung der oberen Platte die Flüssigkeit senkrecht zu den Oberflächen der Platten auf diese ausübt und die ein Maß für die Zähigkeit darstellen, werden unter Verwendung eines Quarzmeßgebers und eines Kathodenstrahl-Oszillographen laufend gemessen.

Wird die während einer Umdrehung des Exzenters auftretende maximale Druckkraft während eines längeren Laufes bei konstanter Drehzahl des Motors und gleichbleibender Temperatur der Flüssigkeit verfolgt, so zeigt sich, daß diese Kraft und damit die Zähigkeit der Flüssigkeit zunächst ziemlich rasch abnimmt, ein Minimum durchläuft (etwa 45% des Anfangswertes) und dann wieder langsam ansteigt, ohne in dem untersuchten Zeitraum von 55 Stunden den Anfangswert zu erreichen. Den Abfall der Zähigkeit zu Beginn des Dauerversuches zeigen sämtliche untersuchten Schmierflüssigkeiten.

Der Einfluß von eingeschalteten Ruhepausen wurde untersucht, indem jeweils bei der gleichen Drehzahl und mit der gleichen Ölprobe die maximale Druckkraft zunächst mit frischem Öl, dann nach einem Dauerlauf und schließlich nach einem längeren Stillstand (etwa 15 . . . 20 Stunden) gemessen wurde. Die Versuche mit verschiedenen Flüssigkeiten ergeben übereinstimmend einen Wiederanstieg der Zähigkeit während der Ruhepause, jedoch fiel dieser je nach Dauer der mechanischen Beanspruchung und des Stillstandes verschieden aus.

Abgesehen davon, daß nach Ablauf der Ruhepause die gemessene maximale Druckkraft unter der zu Beginn des Versuches verzeichneten blieb, wurden sowohl Versuchsergebnisse registriert, die ein Wiedererreichen der Anfangszähigkeit zeigen, als auch solche, bei denen diese bis zu 50% überschritten wurde.

Die Versuche ergaben recht erhebliche Zähigkeitsänderungen, wobei für die Endgröße der Zähigkeit einer Schmierflüssigkeit nach mechanischer Beanspruchung und Stillstand die Vorgeschichte der Ölprobe, die zu Beginn des Versuches eingesetzt wurde, eine große Rolle spielt.

Diskussionsbemerkungen:

H. Umstätter (Berlin). Dieses Diagramm, in dem der Viskosität proportionale Größen und Drehzahlen aufgetragen sind, deutet auf ein thixotropes Verhalten. Mechanische Bearbeitung eines Stoffes, dann nachfolgende Ruhe und wieder Anstieg auf den alten Wert. Die Tatsache, daß dieses Öl auch eine Viskosität haben kann, die etwas höher liegt als der ursprüngliche Wert, ist rein rheologisch zunächst nicht zu erklären, aber der Anstieg ist allem Anschein nach ein rheologisches Verhalten.

Pfender (Berlin). Ich habe zwei Fragen an Herrn Häußler, und zwar: 1. sind die Platten nach einer solchen Einwirkungsdauer mit periodischem Wechsel auf Zug und Druck nachher so glatt gewesen, wie sie etwa zum Anfang waren, und 2. ist dieser Vorgang auch bei verschiedenen Frequenzen festgestellt worden, z. B. in Abhängigkeit von der Laufzeit?

Häußler (Dresden). Ich darf erwähnen, daß die Apparatur eigentlich für ganz andere Zwecke gebaut worden ist. Diese Sachen sind gewissermaßen am Rande abgefallen, und wir haben zunächst einmal Versuche gemacht mit sehr viel höheren Drehzahlen, sehr viel kleineren Plattenflächen. Der Durchmesser einer Platte betrug 20 mm. Bei einem Durchmesser von 4 mm und sehr viel höheren Drehzahlen, etwa 25000, zeigten sich diese Kavitationserscheinungen sehr deutlich, auch unter Öl, während bei einer Apparatur, die mit einer Drehzahl von etwa 1000 und großer Platte gelaufen ist, auch nach etwa 12 Millionen Umdrehungen noch keine Kavitationsspuren zu finden gewesen sind. Die zweite Anfrage, ob diese Kurve auch mit unterschiedlichen Drehzahlen gefunden ist, muß ich bestätigen. Ich habe diese Versuche selbst durchgeführt, und zwar einmal mit einer Umdrehungszahl von 600/min. und ein andermal mit einer solchen von 40/min., und bei dem letzteren Versuch zeigte sich genau das gleiche.

Noch eine kleine Ergänzung zu dem, was Herr Ubbelohde sagte. Es ist ganz richtig, die Vorgeschichte zu erwähnen. Wir haben uns das auch überlegt und haben diesen Versuch hier etwa zweimal hintereinander gemacht, und zwar mit Laufzeiten von etwa 50 Stunden, dann wurde der Versuch abgebrochen und die Öllösung stehen gelassen, etwa 20 Stunden. Nach etwa 20 Stunden wurde der Versuch wiederholt, und wir haben die gleichen Kurven wieder erhalten.

Pfender (Berlin). Damit hätten wir dann im Prinzip einfach zwei Überlagerungen, die eine wäre die erkennbare Zunahme der Viskosität, und das andere ist die Thixotropie.

H. Umstätter (Berlin). Nach dem, was Herr Häußler aufgezeichnet hat, sind das alles reversible Vorgänge. Dann scheidet natürlich ein Oxydations- oder Polymerisationsvorgang, der irreversibel ist, als Ursache der Viskositätszunahme aus.

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering A. G., West-Berlin

Zur Deformationsmechanik der Grenzphasen (Spreitungsversuche)*)

Von Walter Neudert

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Januar 1952)

Die objektive Messung der Benetzbarkeit einer festen Fläche durch eine Flüssigkeit hat eine erhebliche praktische Bedeutung: bei der Flotation, bei der Erzeugung von Pflanzenschutz-Spritzmitteln, bei der Erzeugung von Anstrichmitteln, bei der Beurteilung der Netzkraft von Schmierölen, z. B. Uhrenöle, ferner bei allen Vorgängen, bei welchen durch gute Benetzbarkeit und damit verbundene Filmbildung, die Wirksamkeit erhöht wird, wie z. B. der Destillation besonders Molekulardestillation, den Hautreinigungsmitteln, den Textilhilfsmitteln, schließlich für die Klassifizierung von Netzmitteln selbst.

Die *Grundlage* der Messungen bilden die Messung von Oberflächenspannung und Randwinkel, bzw. die daraus zu berechnenden Benetzungs- (oder Haft)spannungen gemäß der Young-Beziehung

$$\beta = \sigma \cdot \cos \varphi. \qquad (1)$$

Die exakte Bestimmung der Randwinkel und auch der Oberflächenspannung haben in der Praxis *keine allgemeine Anwendung* gefunden. Meist werden sie als *umständlich* und *zeitraubend* empfunden. Dazu kommt, daß in vielen Fällen besonders *bei kleinen Winkeln*, die Messung ohne komplizierte Einrichtung nicht möglich ist, ferner ist die Ausbildung eines Randwinkels meist von *Hysteresiserscheinungen*, besonders in Verbindung mit resistenten Gas-(Luft-) Adsorptionen an der festen Grenzfläche, wechselnden Potentialen in der Grenzphase, Unregelmäßigkeiten der festen Oberfläche usw. beeinflußt. Damit ist die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit, mit welcher die Netzkraft durch den Randwinkel erfaßt wird, oft stark vermindert. Schließlich ist die Zuständigkeit der Youngschen Beziehung umstritten. Tatsache ist, daß eingehende Untersuchungen, z. B. in der Flotationstechnik, gezeigt haben, daß die Ergebnisse der Randwinkelmessung in vielen Fällen keine durchsichtigen Zusammenhänge mit praktischen Erfahrungen bei Benetzungsvorgängen zeigen.

Auf verschiedenen Gebieten der Praxis begnügt man sich daher mit der qualitativen Beurteilung der Ausbreitung eines Tropfens. Es lag daher der Versuch nahe, diesen Vorgang zu einem quantitativen Test auszubauen. Die Methode erschien deshalb aussichtsreich, weil sie unmittelbar den Benetzungsvorgang nachahmt.

Meßprinzip

Auf einer ebenen, polierten (reproduzierbar definierten) Fläche einer Platte, welche aus dem Stoff, z. B. Glas oder Metall usw., besteht, dessen Benetzbarkeitsverhältnisse interessieren, werden aus einer Mikrobürette steigende Volumina der flüssigen Phase aufgebracht und die jeweils zugehörigen Radien des Tropfens gemessen. Die Mengen werden in Stufen von etwa 0,02 ccm aus so geringer Höhe aufgebracht, daß der Tropfen ohne Fallenergie auf die Platte übergeht. Der Tropfen wächst meist bei einwandfreier Oberfläche kreisrund bis zu Radien von durchschnittlich 30 mm und darüber. Die experimentellen Arbeiten auf dem Gebiete der Grenzflächenerscheinungen erfordern ein über das Maß der normalen analytischen Arbeiten hinausgehende Exaktheit und Sauberkeit.

Die Messung der Radien erfolgt mit einem Meßblatt, welches bei Glasplatten unter die Platte gelegt wird oder mit einer gläsernen Meßplatte, die bei undurchsichtiger Grundplatte (Metall) über den Tropfen angeordnet wird. Das Meßblatt und die Meßplatte haben konzentrische Kreise von 4, 8, 12 . . . bis 60 mm Durchmesser eingraviert — bei der gläsernen Meßplatte beiderseitig, um Parallaxefehler zu verhindern. Mit dieser Anordnung kann man die Tropfenradien auch bei eventueller elliptischer Verzerrung bis auf $\pm$ 0,5 mm ablesen, was sich in der Praxis, wie später gezeigt wird, als ausreichend erwiesen hat. Grundplatte und Meßplatte sind auf einem Rahmen mit entsprechenden Auflagemöglichkeiten mit Libelle genau horizontal justierbar*).

Die Radien des wachsenden Tropfens werden im Diagramm gegen das zugehörige Gewicht eingetragen und ergeben Kurven, wie sie später im Bild gezeigt werden.

Die Methode wurde zunächst an dem System Wasser- bzw. wäßrige Netzmittellösungen gegen Glas erprobt, die unterschiedliche Wirkung verschiedener Netzmittel und der Einfluß der Konzentration untersucht, was sich in den Kurven sehr deutlich abzeichnet. Zur Ausschaltung des etwaigen Einflusses verschiedener Glassorten wurde für vergleichende Versuche immer die gleiche Platte verwendet. Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung gelegt. Ein spezieller optimaler Reinigungs-

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, Oktober 1951.

*) Wenn in speziellen Fällen (z. B. bei Flüssigkeiten, die sehr schlecht benetzen) die Radien der benetzten Flächen bereits bei sehr kleinen Tropfen interessieren oder bei Randwinkeln $> 90°$, müssen die Radien mit einem Mikroskop mit Okularmikrometer oder mit dem später erwähnten Meßmikroskop der Firma Fuess gemessen werden.

gang wurde erprobt. Entsprechend den augenblicklichen Forderungen unseres Betriebes auf dem Gebiete der Prüfung von Pflanzenschutzmitteln wurde die Netzfähigkeit der Oberflächen von Blättern einiger Kulturpflanzen gemessen. Um den Test auch bei anderen Systemen zu erproben, wurde noch das System Spindelöl/Glas und Glyzerin/Glas ausgemessen.

In jüngster Zeit haben wir versucht, den Tropfenspreitungstest auch auf das System flüssig-flüssig auszudehnen. Doch liegen hierüber noch keine ausreichenden Erfahrungen vor. Die Ausbreitung von Spindelöl auf Wasser sei in den folgenden Abbildungen gezeigt. Dieses System würde bei sonstiger Bewährung vor allem zwei Vorteile bieten:

1. die genaue Horizontal-Justierung fällt fort.
2. Man ist bei Vergleichsversuchen nicht auf eine einzige Grundplatte angewiesen.

   Der nach jedem Versuch notwendige Reinigungsgang bei festen Platten ist sehr zeitraubend. Man kann sich aus einem Flüssigkeitsvorrat eine Serie von definierten und absolut gleichen Oberflächen herstellen und eine Serie von Versuchen ohne Zeitverlust durchmessen.

Es bestünde damit also die Möglichkeit, vorliegende Methode auch auf das Emulsionsgebiet anzuwenden.

Die vorhin geschilderte Versuchsanordnung wurde noch durch ein Meßmikroskop mit Goniometerokular der Firma Fuess, Berlin-Steglitz, ergänzt, damit gleichzeitig mit den Ausbreitungsmessungen auch Randwinkel und Formveränderungen der Tropfen gemessen werden können. Das Meßmikroskop wurde neben seiner Goniometereinrichtung zu diesem Zweck noch mit einigen zusätzlichen Einrichtungen versehen.

Die Meßmikroskop-Einrichtung erlaubt eine Profilierung des Tropfens durch genaue koordinatenmäßige Vermessung. Auf diese Möglichkeit sei gerade in diesem Kreis besonders hingewiesen, da diese Methode geeignet erscheint, Gestaltsveränderungen durch Fließphänomene zu erfassen. Es liegt nämlich nahe, analog den Tropfenveränderungen durch Gewichtsveränderungen des Tropfens auch solche mit der Zeit zu messen.

Solche Zeit-Spreitungsmessungen können vermutlich bei Flüssigkeiten mit großer Relaxationszeit neue Gesichtspunkte bringen. Es können aber auch sekundär z. B. durch starke Adsorptionen irgendeines Stoffes in der Grenzphase Nahordnungsphänomene auftreten. Nach Clowes und Ramsden u. a. kann eine starke Adsorption zu Aggregationen und zu so hohen Viskositätsanstiegen führen, so daß plastisch feste Grenzphasen entstehen, wie Wilson und Fries z. B. mit einer Torsionspendelapparatur feststellten; und dies geschieht sogar noch bei Na-Stearatlösungen mit einer Verdünnung 1:100000.

Bei den vorliegenden Messungen wurde der Zeitfaktor nicht beachtet, weil Flüssigkeiten verwendet wurden, bei denen dies nicht nötig war bzw. jeweils die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet wurde.

Auf Grund bisheriger Erfahrungen beschreibt folgende Gleichung den Vorgang der Ausbreitung am genauesten:

$$r = R\,(1 - e^{-g/\Gamma}) + Kg \;^{*}) \qquad (2)$$

r = Radius der benetzten Fläche (mm),
g = Gewicht des Tropfens (g),
R, Γ, K = Konstanten.

Die beiden Konstanten K und R lassen sich aus der empirischen Kurve unmittelbar entnehmen: K als Richtungskonstante des geradlinigen Teiles der Kurve und R als Ordinatenabschnitt des geradlinigen Teiles, für g = o extrapoliert (s. Abb. 2). Γ wird mit Hilfe von R und K aus einigen r-Werten im gekrümmten Bereich der Kurve errechnet.

Die Konstante K stellt ein direktes Maß für die Benetzbarkeit dar. Sie ist, wie aus der Tabelle ersichtlich, bei geringen Benetzungsunterschieden (s. Tabelle I: 1% Cremophor A und 1% Igepon) empfindlicher als die Konstante β aus Gleichung (1). Die R-Werte schwanken in geringen Grenzen, ebenso wie die Γ-Werte. Diese nehmen im allgemeinen mit steigender Benetzbarkeit ab. Je kleiner der Γ-Wert, um so schärfer ist die Krümmung.

In den Abb. 1–5 sind die Meßergebnisse an verschiedenen Systemen graphisch dargestellt.

*) Die in einer früheren vorläufigen Mitteilung (W. Neudert, Kolloid-Z. 118, 113, 1950) aufgestellte Gleichung ist damit im Sinne einer besseren Näherung überholt.

Tabelle I
der Benetzungskonstanten (K, R, Γ, β)

	K	R	Γ	β	
Wasser	5,6	9,6	0,14	—	Konzentrationsreihe
0,1% Netzmittel RHP VII	7,1	11,2	0,15	—	Netzmittel: RHP VII
1,0% „ „ „	19,9	12,5	0,07	—	gegen Glasplatte I
10,0% „ „ „	15,9	12,5	0,13	—	
Wasser	8,67	6,9	0,053	70,95	
1% Netzmittel El 40	10,0	6,8	0,064	36,46	Klassifizierung verschiedener Netz-
1% „ S 47	18,3	6,8	0,039	33,92	mittel gegen Glasplatte II
1% „ Cremophor A	32,5	8,3	0,026	29,09	
1% „ Igepon	36,5	6,8	0,021	29,18	

Konstanten K, R, Γ, β bezogen auf Wasser

	$\frac{K}{Ko}$	$\frac{R}{Ro}$	$\frac{\Gamma}{\Gamma o}$	$\frac{\beta}{\beta o}$	$\frac{\beta o}{\beta}$
Wasser	1	1	1	—	—
0,1% RHP VII	1,27	1,25	1,07	—	—
1,0% „ „	3,56	1,31	0,5	—	—
10,0% „ „	2,84	1,31	0,93	—	—
Wasser	1	1	1	1	1
1% El 40	1,15	1	1,21	0,54	1,95
1% S 47	2,12	1	0,74	0,48	2,10
1% Cremophor A	3,75	1,2	0,49	0,41	2,44
1% Igepon	4,22	1	0,40	0,41	2,43

Spindelöl	52,1	12,8	0,042	Benetzungskonstanten verschiedener
Glyzerin	8,4	9,5	0,10	Flüssigkeiten gegen Glasplatte II
Wasser—Ahornblatt	4,5	4,9	0,12	Benetzungskonstanten Wasser/
Wasser—Weinblatt	2,5	5,9	0,23	natürliche Blattflächen

System: Flüssig/flüssig

	K	R	Γ
Spindelöl/Wasser (Kurve I)	6,9	11,4	0,10
Spindelöl/0,1% wäßriges Igepon (Kurve II)	8,1	6,8	0,12

Diese Auswahl soll eine Übersicht über die Anwendbarkeit des Tropfenspreitungstestes geben, wie er zunächst in der Hauptsache für Untersuchungen von Pflanzenschutz-Spritzmitteln in unseren Laboratorien verwendet wird.

In diesem Zusammenhang sei die Diplomarbeit meines Mitarbeiters, Herrn Röpke*), erwähnt, der die Abhängigkeit des Randwinkels vom Bearbeitungsgrad einiger Metalloberflächen mit oben erwähnter Versuchsanordnung bestimmte. Er fand, daß die hochpolierte Fläche den größten Randwinkel besitzt, welcher dann mit Zunahme des Rauhigkeitsgrades abnimmt. Bei der angeätzten Fläche war er nicht mehr meßbar, also praktisch Null. — Wir hoffen, eventuell mit dieser Methode Platten jeder Netzfähigkeit herstellen zu können und so die Teste an natürlichen Blättern standardisieren zu können, um auf diese Weise von Zufälligkeiten der pflanzlichen Blattoberflächenbildung unabhängig zu werden und die Messungen auch in Jahreszeiten durchführen zu können, in welchen es keine Blätter gibt.

*) Neudert, Röpke, Reitstötter: Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit fester Materialien auf die Ausbildung des Randwinkels an den Grenzflächen fest/flüssig. Kolloid-Z. **125**, 35 (1952).

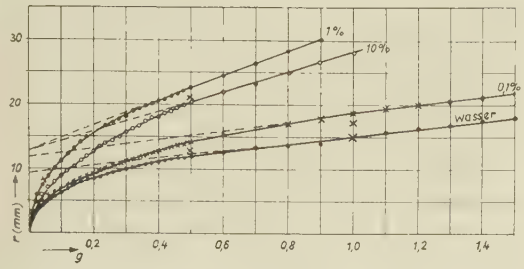


Abb. 1 Konzentrationsreihe eines Netzmittels in wäss. Lösung gegen Glas

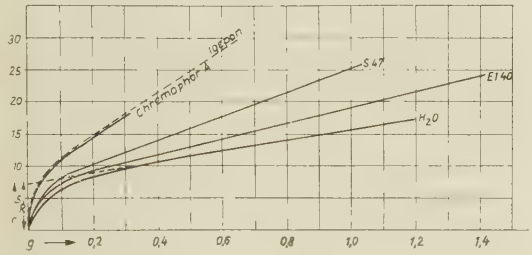
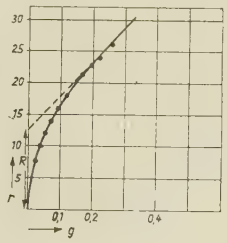


Abb. 2 Benetzbarkeit von Glas durch verschiedene Netzmittel in wäss. Lösung

Tabellen der Benetzungskonstanten verschiedener Systeme und
Tabellen der Benetzungskonstanten, bezogen auf diejenige des Wassers als Eichwerte



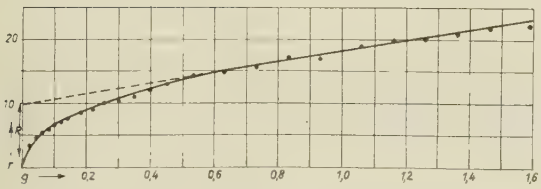


Abb. 3 Benetzungskurven von Spindelöl/Glas und Glycerin/Glas

Unter den bereits eingangs erwähnten Vorteilen der Methode für Änderungen in der Benetzbarkeit zeigte sich an Hand der Meßergebnisse, daß die Empfindlichkeit besonders der Konstanten K größer zu sein scheint als die des Randwinkels. Ferner

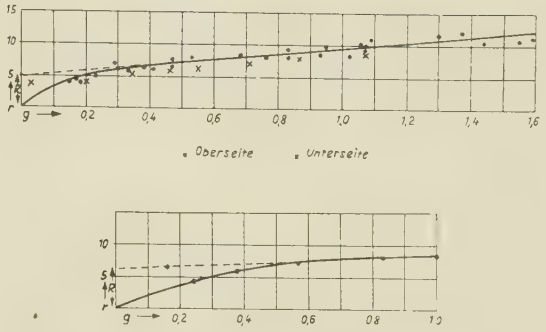


Abb. 4 Spreitungsversuche an nat. Blattflächen

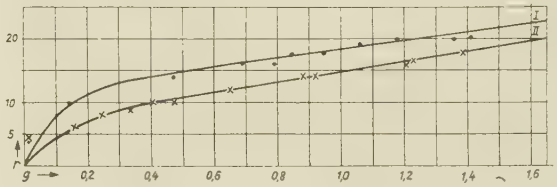


Abb. 5 Benetzungskurve Spindelöl auf Wasser (System flüssig/flüssig)

kann man aus den Diagrammen auch das günstigste Verhältnis von Tropfengröße zur benetzten Fläche ersehen.

Die Untersuchungen sind noch im Gang, so daß die theoretische Auswertung erst nach Erstellung eines größeren Tatsachenmaterials möglich sein wird. Die Entscheidung über den eventuellen Wert von Messungen über zeitliche Deformationen an Tropfen für rheologische Probleme muß ich zuständigerer Seite überlassen.

Dem Leiter unseres Hauptlaboratoriums, Herrn Professor Dr. Junkmann, spreche ich meinen Dank für Unterstützung und fördernde Kritik an dieser Stelle aus.

Gleichzeitig gilt mein Dank meinen Mitarbeitern, Herrn Dipl.-Ing. Horst Röpke und Herrn Rudolf Brunn für Überwachung bzw. sorgfältige Durchführung der Arbeiten.

Diskussionsbemerkungen:

Pfender (Berlin). Ein Problem, das die Uhrenindustrie stark beschäftigt, ist dadurch wahrscheinlich befruchtet worden. Einerseits verlangen die Feinmechaniker, daß das Uhrenöl nicht aus den Näpfen der Lagerstelle herausläuft, andererseits soll es die Lagerstelle selbst gut benetzen, selbst unter den größten Beanspruchungen dieser Stelle, die viel größer, etwa zehnmal so groß sind wie in der höchstbeanspruchten normalen Maschine. Das sind zwei sich widersprechende Forderungen. Wenn nämlich die Benetzung so groß ist, daß die statische und dynamische Festigkeit des Öles in dieser

Mulde an der Lagerstelle zwischen Zapfen und Steinen z. B. gewährleistet ist, dann neigt es gewöhnlich auch dazu, wegzukriechen, und hier sind Schwierigkeiten vorhanden, die bis heute noch nicht überwunden sind. In der Schweiz hilft man sich in der Regel so, daß man neben diese Stelle in der Uhr ein Reservoir einsetzt als Bohrung; dieses Reservoir ist durch Kanäle mit der Scehmirstelle verbunden, so daß ein Öl, wenn es sich verzieht, wenigstens nicht so schnell wegkriechen kann.

Tillwich (Berlin). Ich habe noch einige Fragen, die die Ausführung der Versuche betreffen: Unter welchen Vorsichtsmaßnahmen ist die Glasplatte vorbehandelt worden und kann man einen Tropfen auf die Platte bringen, ohne ihn fallen zu lassen? Wenn eine Flüssigkeitsschicht sich zwischen der Platte und dem Ende der Bürette befindet, wie will man dann beurteilen, daß man gerade einen Tropfen auslaufen läßt?

Neudert (Berlin). Was die Reinigung betrifft, so haben wir eine Reihe von Verfahren ausprobiert und verwenden jetzt dasjenige Verfahren, das uns die am besten reproduzierbaren Werte gab. Das ist heiße Chromschwefelsäure, nachher Schwefelsäure, um evtl. organische Rückstände herauszuholen dann Leitungs-Wasser, und anschließend von organischen Stoffen befreites, destilliertes Wasser. Gerade letzteres ist wichtig; denn Salze verändern die Oberflächenspannung sehr wenig, höchstens durch Potential-Aufladungen, aber organische Substanzen müssen hier absolut ausgeschaltet werden. Die Platte muß unbedingt zwei Stunden im Wasser gelegen haben. Anschließend wird mit Aceton entwässert, auch mit Äther, und selbst hierbei bekamen wir eine Zeitlang sehr schlechte Tropfenbildung. Es hat sich folgendes herausgestellt: Der Laborant — die Methode ist sehr einfach, so daß sie von jeder angelernten Kraft ausgeführt werden kann — hat beim Spülen in Äther immer die Platte herausgehoben und dadurch eine Abkühlung der Platte verursacht. Dadurch hat sich Wasser aus der Luft in unregelmäßiger Form auf der Platte kondensiert, wodurch sich der Tropfen nicht kreisrund ausbilden konnte. — Dies sei nur erwähnt, um zu zeigen, auf welche Kleinigkeiten man achten muß.

Was das Aufbringen des Tropfens betrifft, so arbeiten wir mit einer Mikrobürette. Es wird ein Tropfen vorsichtig abgelassen, so daß er noch an der Spitze hängen bleibt, der Bürettenhahn wird geschlossen und dann wird die Bürette — sie ist gefedert eingespannt — ganz vorsichtig gesenkt, bis der Tropfen auf der Glasplatte aufsitzt. Die Menge ist definiert und der Übergang geschieht ohne jede Fallenergie.

Fritz (Braunschweig). Ich hätte noch zwei Fragen. Wenn man eine einigermaßen gleichmäßige Oberfläche hat und läßt einen Tropfen einer Flüssigkeit sich ausbreiten, dann ist durch den Randwinkel und die Oberflächenspannung gegen die Luft die Tropfenform gegeben und läßt sich auch theoretisch berechnen. Es gibt partielle Differentialgleichungen, diese sind tabellarisch ausgewertet. Haben Sie einmal untersucht, wie das zusammenstimmt?

Die zweite Frage betrifft die zeitliche Veränderung der Oberflächenspannung. Wenn also eine Oberfläche neu gebildet ist (sie wird ja neu gebildet, wenn der Tropfen auf der Fläche ist), dann treten sehr leicht zeitliche Veränderungen der Oberflächenspannung oder der Grenzflächenspannung auf. Haben Sie auch Beobachtungen in dieser Richtung gemacht?

Neudert. (Berlin). Was das Letztere anlangt — so interessierte unslediglich die Benetzbarkeit von wäßrigen Netzmittel-Lösungen, und dabei waren solche zeitlichen Veränderungen innerhalb kurzer Zeit abgeklungen. Wir haben selbstverständlich den Tropfen einige Zeit hindurch beobachtet und dabei Verdunstung usw. verhindert und haben abgewartet, wie lange es dauert, bis an dem Tropfen sich das Gleichgewicht einstellt. Das war bei den Flüssigkeiten, die wir behandelten, innerhalb ganz kurzer Zeit, höchstens 2 Minuten der Fall. Was mich bei anderen Flüssigkeiten, die nicht innerhalb kurzer Zeit das Gleichgewicht einstellen, stören würde, kann vielleicht für Sie gerade das Interessante sein. Diese Frage habe ich nicht verfolgt, weil sie nicht im Bereich meiner Aufgaben lag.

Die erste Frage bezüglich der Tropfenform, die berechenbar ist, ist mir neu und ich wäre Ihnen sehr dankbar, wenn Sie mir — ich bin Chemiker — Angaben über Literatur machen könnten.

v. Mathes (Berlin). Diese Probleme haben evtl. noch Interesse für die Libellenfabrikation. Bei der Wasserwaage besteht ein ganz ähnliches Problem. Die Bewegung der Luftblase oder Gasblase ist abhängig von dem Randwinkel, mit dem die Flüssigkeit an der inneren Wandung der liegenden Röhre anschließt. Die Libellen, die man mit außerordentlicher Empfindlichkeit schleift, sind sogenannte Sekundenlibellen, mit denen man noch zehntel Sekunden messen kann. Wir haben bisher unaufgeklärte Störungen, über die sich die Fachleute bereits sehr eingehend den Kopf zerbrochen haben, und es ist sehr wohl möglich, daß die Benetzungsvorgänge auch einen Beitrag dazu liefern können. Es ist sowohl der Fließvorgang maßgebend für die Bewegung der Libellenblase und die Ätherfüllung, als auch der statische Zustand des Randwinkels.

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Die Viskosität als Materialkonstante*)

Von H. Umstätter, Berlin-Dahlem

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 14. März 1952)

Als Materialkonstanten bezeichnet man physikalisch meßbare Kennwerte einer Substanz, die bei konstanten Zustandsbedingungen nur noch von deren chemischer Struktur abhängig sind. Im allgemeinen werden Materialkonstanten ihrem Zahlenwert nach von den physikalischen Zustandsbedingungen (Druck, Temperatur, Geschwindigkeit usw.) abhängig sein. Ihre physikalische Dimension dagegen soll nur noch von der Natur der definierten Konstanten abhängen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die zur Messung benötigte Energie hinreichend klein ist, so daß die Struktur der Substanz durch den Eingriff bei der Messung nicht geändert wird. Diese

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, Oktober 1951.

Forderung wird um so leichter zu erfüllen sein, je zahlreicher die Strukturelemente (Elektronen, Atome, Moleküle, Mizelle usw.) in der zur prüfenden Menge Substanz sind. Je größer die Strukturelemente sind, um so größer ist auch die zur Messung angewandte Energie, die auf ein Strukturelement entfällt. Je größer diese Energie ist, um so leichter wird die Struktur der Substanz verändert, um so mehr, als große Strukturelemente auch noch empfindlicher sind als kleine. Bei strukturellen Veränderungen können neue Funktionalitäten in die Messungen eingehen, die sich in veränderten Dimensionsexponenten bemerkbar machen.

In diesem Falle wird der Begriff „Materialkonstante" problematisch, und diese Problematik soll Gegenstand der folgenden Kapitel sein.

a) Die Newtonsche Flüssigkeit

Wir beginnen mit der Newtonschen Definition der Viskosität.

Man denke sich eine beliebig ausgedehnte Flüssigkeit zwischen zwei parallele Wände vom Inhalt f gebracht, die gegeneinander die Relativgeschwindigkeit v haben, ihre Entfernung voneinander sei y. Bei diesem Gleitvorgang wird dann eine Kraft übertragen, deren Größe P sei, sie ist proportional dem Koeffizienten der inneren Reibung oder der Viskosität.

$$p = \eta (dv/dy) f. \qquad (1)$$

Den Differentialquotienten dv/dy nennen wir den Geschwindigkeitsgradienten oder das Geschwindigkeitsgefälle.

Die Gleichung fordert, daß zwischen dem Tangentialdruck p/f = P, früher Schubspannung genannt, und dem Geschwindigkeitsgefälle dv/dy Proportionalität herrsche. Danach wäre die Viskosität nichts anderes als das Verhältnis der Schubspannung zum Geschwindigkeitsgefälle: G = dv/o/y oder

$$\eta = P/G \qquad (2)$$

Mit Rücksicht auf spätere Unterscheidungen sei schon jetzt darauf hingewiesen, daß diese Größe auch totale Viskosität genannt wird, weil es sich um den Quotienten der totalen Schubspannung und des totalen Geschwindigkeitsgefälles handelt. Ihr Kehrwert heißt Fluidität.

b) Die nicht-Newtonschen Flüssigkeiten

Die Gl. (1) ist indessen nur für molekulardisperse Flüssigkeiten genau erfüllt. Bei kolloiddispersen oder auch grobdispersen Systemen dagegen gibt es außer dieser einen, von Newton allein geforderten Strömungsform noch acht andere Strömungsformen, d. h. das Geschwindigkeitsgefälle kann mit dem Tangentialdruck steiler oder flacher als linear ansteigen, und die Flüssigkeit kann scheinbar fluider oder zäher werden. Die Abnahme der Viskosität mit dem Tangentialdruck nennt man nach Wo. Ostwald Strukturviskosität, die Zunahme der Viskosität mit dem Tangentialdruck nennt man Rheopexie. Der ersteren Bezeichnung lag die Hypothese zugrunde, daß durch die Strömung eine strukturelle Veränderung im Innern der Flüssigkeit hervorgerufen wird.

Die zweite Bezeichnung Rheopexie soll andeuten, daß durch den Fließvorgang eine Verfestigung zustande kommt, etwa so wie bei der Streckhärtung der Metalle, die kalt verformt werden.

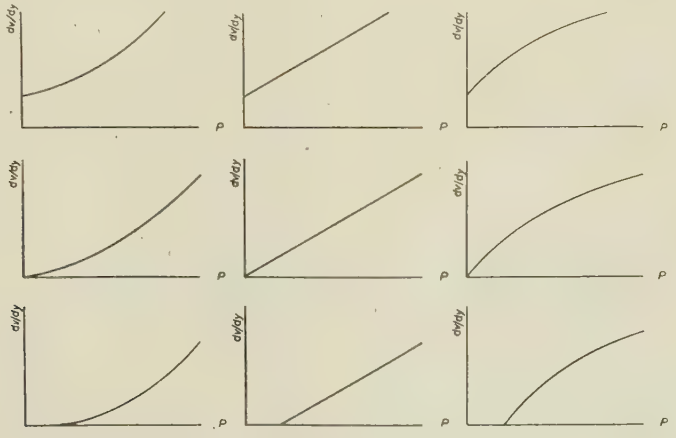


Abb. 1 Die neun möglichen Fließformen

Es können ferner Schwellenwerte des Tangentialdruckes und auch des Geschwindigkeitsgefälles in Erscheinung treten. Ein Schwellenwert des Geschwindigkeitsgefälles würde bedeuten, daß eine Flüssigkeit fließen kann, auch ohne daß von außen Kräfte auf sie einwirken.

Freilich ist dies nur möglich, wenn innere Spannungen noch nicht völlig ausgeglichen sind, unter deren Einfluß die Flüssigkeit (scheinbar ohne erkennbare äußere Ursache) fließt. Diese Nachwirkungserscheinungen gehörten bis vor kurzem zu den rätselhaftesten Phänomenen der ganzen Fließkunde. Sie haben zu der Vorstellung geführt, daß solche Flüssigkeiten ein „Erinnerungsvermögen" zeigen und ihre eigene „Vorgeschichte" haben, die zum Verständnis des Verhaltens der Flüssigkeit unerläßlich sei.

Ein Schwellenwert des Tangentialdrucks bedeutet, daß eine Flüssigkeit erst nach Überwindung eines bestimmten Anlaßwertes, der sog. Fließfestigkeit, zu fließen vermag. Sie ist also im Grunde genommen gar keine Flüssigkeit, sondern ein Festkörper, solange man nur mit kleinen Kräften verformt. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der Koerzitivkraft der Magnete.

Die Viskosität ist nicht mehr einfach als ein Quotient aus Schubspannung und Geschwindigkeitsgradient zu definieren, denn dieser Quotient ist inkonstant und kann sogar beim Vorhandensein von Schwellenwerten des Tangentialdruckes unendlich werden.

Man müßte schon die Kurve punktweise auf ihre Steigung untersuchen, was darauf hinausläuft, daß man die sog. differentielle Viskosität (nach W. Philippoff)

$$\eta' = dP/dG \qquad (3)$$

definiert; diese ist also das Verhältnis einer beliebig geringen Schubspannungsänderung nach einer beliebig kleinen Geschwindigkeitsgefälleänderung. Ihr Kehrwert heißt Beweglichkeit oder Mobilität.

c) Das Maxwellsche Relaxationstheorem

Diese Theorie wurde von J. Cl. Maxwell schon 1868 aufgestellt und ist bis vor 20 Jahren in Vergessenheit geblieben. Sie scheint berufen zu sein, unser Wissen über die strukturellen Veränderungen bei mechanischen Verformungsvorgängen in gleicher Weise zu vertiefen, wie seine Anschauungen auf dem Gebiete der Wärmelehre und der Elektrodynamik.

Nach Maxwell ist die innere Reibung nichts anderes als eine elastische Spannungsrelaxation.

Wird in einem System ,welches die Elastizität E besitzt, eine Verformung dS hervorgerufen, dann entsteht in diesem die Spannung dP.

$$dP = E \cdot d\mathfrak{S} \qquad (4)$$

Ändert sich die Verformung S zeitlich, dann ändert sich die Spannung P auch zeitlich.

$$dP/dt = E \cdot d\mathfrak{S}/dt. \qquad (5)$$

Der Differentialquotient hat die Bedeutung eines Geschwindigkeitsgefälles, wenn man der Größe P die Dimension eines Tangentialdruckes zuordnet. Sie hätte die Dimension einer Geschwindigkeit, wenn man P als Scherspannung etwa von der gleichen Dimension wie die Oberflächenspannung interpretiert.

Diese Bezeichnung gilt jedoch nur für rein elastische Systeme, bei denen sich die Spannung sofort nach der Verformung einstellt. Diese idealen Fälle gibt es aber nicht; in allen realen Systemen hinkt die Spannung der Verformung nach, um einen Betrag, der um so größer ist, je größer die Spannung im Moment der Verformung ist. Sie hängt außerdem von einer Zeitkonstanten τ ab, die Maxwell Relaxationsdauer nannte. So gilt für reale Systeme

$$dP/dt = E \cdot d\mathfrak{S}/dt - P/\tau \qquad (6)$$

worin τ die Relaxationsdauer darstellt. Für konstante Verformung, also $d\mathfrak{S}/dt = 0$, würde die Integration zu dem Ergebnis

$$ln\ P/P_o = -t/\tau \qquad (7)$$

führen. Die Spannung müßte also exponentiell vom Ursprungswert P_o auf den Wert $P = 0$ absinken. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß bei stetiger Verformung (im einfachsten Fall für $d\mathfrak{S}/dt$ = konstant) die Spannung keinesfalls auf null absinkt, sondern auf einen stationären Endwert, der gegeben ist durch das Produkt aus Viskosität und Geschwindigkeitsgefälle, wie es die Newtonsche Definitionsgleichung fordert. Dieser Wert ist $\eta\, d\mathfrak{S}/dt$ oder $E \cdot \tau \cdot d\mathfrak{S}/dt$, wobei Maxwell das Produkt aus der Scherelastizität E und der Relaxationsdauer τ mit der Viskosität (η) identifiziert. $\mathfrak{S}_o$ liefert die Integration der Gl. (6) für $d\mathfrak{S}/dt$ = konstant folgendes Ergebnis:

$$P_t = E \cdot \tau \cdot d\mathfrak{S}/dt + C \cdot e^{-t/\tau}. \qquad (8)$$

Den Wert der Integrationskonstanten erhält man leicht, indem für $t = 0$ gilt

$$P_o = E \cdot \tau \cdot d\mathfrak{S}/dt + C \qquad (9)$$

und für $t = \infty$:

$$P_\infty = E \cdot \tau \cdot d\mathfrak{S}/dt \qquad (10)$$

bzw. durch Subtraktion:

$$P_o - P_\infty = C. \qquad (11)$$

Daraus folgt

$$ln \frac{P_t - P_\infty}{P_o - P_\infty} = t/\tau \qquad (12)$$

Auch hier sind es Erfahrungsmomente, die in die Rechnung hineingetragen wurden. Das kommt noch deutlicher zum Ausdruck, wenn man die Gleichung (12) näher diskutiert. Der Verlauf dieser Funktion hängt von dem Wert der Größe P_o ab. Ist P_o größer als P_∞, dann fällt die zeitlich veränderliche Spannung P_t von einem höheren Ursprungswert P_o auf den stationären Endwert P_∞, wie Abb. 2a zeigt. Ist aber P_o kleiner als P_∞, dann wächst die Spannung P_t auf einen stationären Endwert an, wie Abb. 2b zeigt. Beide Fälle gibt es (Abb. 3).

Häufig geht man von der Auffassung aus, daß man einem System zur Zeit $t = 0$ unmöglich einen anderen Spannungszustand zuordnen könne als $P_o = 0$. Das heißt, es wird ein jungfräuliches System angenommen. Solche Systeme gibt es weder theoretisch noch praktisch. Ein System, dessen Spannung erst nach unendlich langer Zeit abklingt, wird nie völlig spannungsfrei sein.

Inwieweit P_o annähernd gleich 0 gesetzt werden kann, ist nur durch die Erfahrung zu entscheiden. Aus diesem Grunde müssen die Spannungsgrößen so lange in den Rechnungen mitgeführt werden, bis der Versuch darüber entschieden hat, ob sie vernachlässigt werden dürfen oder nicht. Der Wert P_o in Gl. (7) hängt also von dem Datum ab, an dem wir den Versuch beginnen.

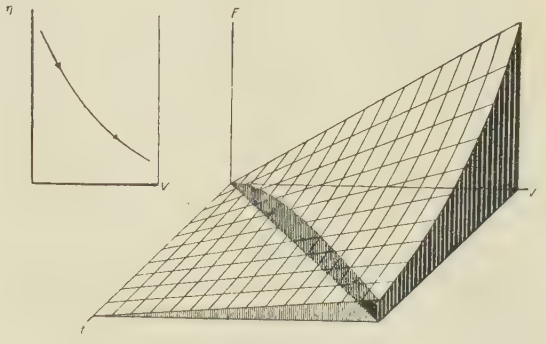


Abb. 2a

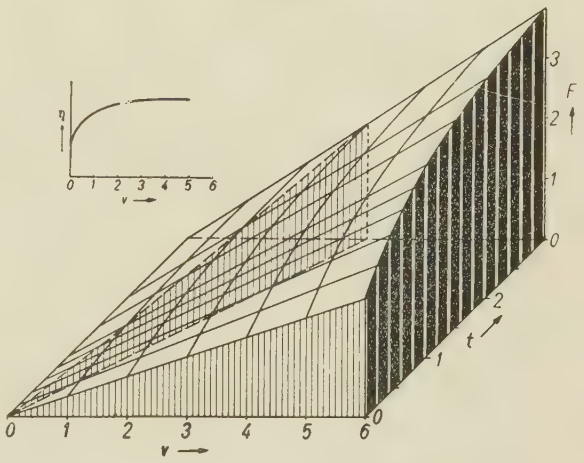


Abb. 2a, b
Raumdiagramm der Maxwell-Gleichung

Gerade darum spielt die Vergangenheit eine so große Rolle.

Man erkennt, daß die Maxwellsche Spannungsgleichung in einem zweidimensionalen Koordinatensystem nur unvollständig dargestellt werden kann. Auch diese Gleichung fordert zunächst strenge Proportionalität zwischen der Spannung P_t

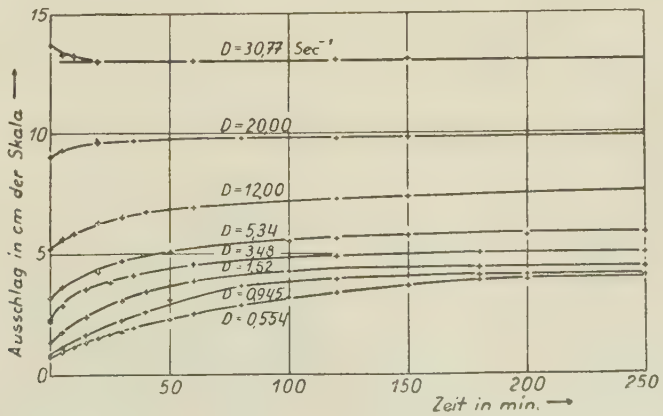


Abb. 3 Zeitlicher Spannungsabfall und -anstieg an Bentonitsuspensionen nach Rossi

von Beginn der Verformung t = 0 an gerechnet. Mit fortschreitender Scherdauer t verändert sich — selbst bei gleichbleibender Geschwindigkeit $d\mathfrak{S}/dt$ — dauernd die Spannung P_t, und zwar kann diese sowohl zu- als abnehmen, je nachdem, ob der Wert P_o größer oder kleiner ist als der stationäre Endwert P_∞. Es ist damit praktisch die Lage, so daß man die Zeit nicht konstanthalten kann und darum auch theoretisch keinen konstanten Spannungswert bei konstanter Geschwindigkeit zu erwarten hat. Nur dann, wenn man mehrere Proben der gleichen Substanz zu gleicher Zeit in völlig gleiche, direkt anzeigende Viskosimeter einfüllen würde und diese alle im gleichen Augenblick mit verschiedener Geschwindigkeit $d\mathfrak{S}/dt$ startet, könnte man Spannungswerte P erwarten, die der Geschwindigkeit zum gleichen Zeitpunkt proportional sind. Das ist nur durch mehrere Momentaufnahmen einer Serie von Viskosimetern praktisch durchzuführen. Solche Versuche sind unseres Wissens nicht ausgeführt worden und darum kann man auch nicht behaupten, daß die Maxwellsche Gleichung den experimentellen Befund nicht wiedergibt.

Man kann aber die während der Geschwindigkeitsänderung verstrichene Zeit in Rechnung setzen, indem man die Gleichung in einem dreidimensionalen Koordinatensystem darstellt.

Man erhält dann die in dem Diagramm 2a, b dargestellte, windschief gewölbte Fläche. In einer solchen Fläche haben unendlich viele Kurven Platz, d. h. die Spannung ist erst eindeutig festgelegt, wenn neben der Geschwindigkeit auch die Zeit angegeben wird, zu der gemessen wurde.

Man kann die Maxwellsche Gleichung aber auch für konstante Spannung P, also für

$$\frac{dP}{dt} = 0$$

integrieren, dann folgt

$$E\frac{d\mathfrak{S}}{dt} = P/\tau$$

und integriert ergibt

$$E\int d\mathfrak{S} = \frac{P}{\tau}\int dt \qquad (13)$$

oder

$$P = E\tau\frac{\mathfrak{S}}{t} + C \qquad (13a)$$

das Newtonsche Postulat der Proportionalität zwischen Spannung und Geschwindigkeitsgefälle. Es müßte daher jede mit konstanter Geschwindigkeit fließende Flüssigkeit eine sog. Newtonsche oder (für C = konst) Binghamsche Flüssigkeit sein. Da dies erfahrungsgemäß nicht der Fall ist, kann die Voraussetzung $dP/dt = 0$ nicht zutreffen, obwohl mit konstanter Kraft verformt wurde.

Um dies zu verstehen, ist es zweckmäßig, die ursprüngliche Newtonsche Formulierung

$$P = \eta\frac{dv}{dy} \qquad (14)$$

hiermit zu vergleichen. Es folgt daraus

$$E\tau\frac{d\mathfrak{S}}{dt} = \eta\frac{dv}{dy}. \qquad (15)$$

Gemäß unserer ursprünglichen Voraussetzung $\mathfrak{S} = ds/dy$ und der Definition $v = ds/dt$ folgt unmittelbar

$$E\tau\frac{\partial^2 s}{\partial y\,dt} = \eta\frac{\partial^2 s}{\partial y\,dt} \qquad (16)$$

das allgemeine Maxwellsche Stoffgesetz

$$\eta = E\tau, \qquad (17)$$

das eine von allen besonderen Versuchsbedingungen unabhängige Definition der Viskosität ergibt. Da diese rein formell richtig ist, folgt

$$\frac{dv}{dy} \doteq \frac{d\mathfrak{S}}{dt} \qquad (18)$$

weil das Newtonsche Postulat (14) durch die Erfahrung nicht immer bestätigt wird. Um dies zu verstehen, muß diese Ungleichung (18) näher analysiert werden. Links steht ein Differentialquotient nach einer Raumrichtung, also ein Gefälle, rechts steht ein Differentialquotient nach der Zeit, für den es im englischen Sprachgebrauch die Bezeichnung „rate" gibt. Um diesen Gradienten in einen rate überzuführen, genügt es, eine Ausbreitungsgeschwindigkeit einzuführen. Wir setzen also

$$c = dy/dt \qquad (19)$$

und erhalten

$$\frac{dv}{dt} \doteq \frac{d\mathfrak{S}}{dt}\,c \qquad (20)$$

d. h. der Differentialquotient nach der Zeit auf der linken Seite ist eine Beschleunigung. Es ist also gar nicht möglich, die Spannung P konstant zu halten, wenn c nicht konstant ist, auch wenn mit konstanter Kraft verformt wird. Da aber ein variables c Dispersion bedeutet, folgt, daß das nicht-Newtonsche Verhalten auf Dispersion beruht. Dispersion ist aber im-

mer nur in einem System mit Struktur möglich, d. h. dy kann nicht beliebig klein sein, sondern muß mindestens die Dimension der skleronomen Strukturelemente aufweisen.

Um dies zu verstehen, kann die Integration auch für veränderliches Geschwindigkeitsgefälle

$$G = Gt^{x} \qquad (21)$$

durchgeführt werden. Dies ist in einer Arbeit von Umstätter und Schwaben (Kolloid-Z. *122*, 3, 1951) geschehen. Das Ergebnis ist

$$P/G_o = e^{-t}\,\frac{2\pi i}{\Gamma(x,t)} + C \qquad (22)$$

d. h. eine Funktion, die sowohl den überproportionalen Anstieg der Spannung (Rheopexie) als auch den unterproportionalen Anstieg der Spannung (Strukturviskosität) als Folge einer Kurzzeit- bzw. Langzeitverformung erkennen läßt und damit im Prinzip alle eingangs gezeigten 9 Fließformen umfaßt und in großen Zügen auch die Relaxation von Stahldraht zu beschreiben vermag. Daselbst wurde auch gezeigt, daß sich Reibungsstörungen nach Fourier mit der Geschwindigkeit

$$c = \sqrt{2\omega\mu} \qquad (23)$$

(ω = Kreisfrequenz, μ = kinematische Viskosität) ausbreiten und, weil frequenzabhängig, der Dispersion unterworfen sind.

Man erkennt aber leicht, daß auch hier die Verhältnisse zu sehr idealisiert wurden, denn diese Fouriersche Theorie liefert für den Grenzfall der Gleichströmung ($\omega = 0$) keine Ausbreitung und in sehr zähen Flüssigkeiten für Ultraschallfrequenzen Überlichtgeschwindigkeiten, was undiskutabel ist.

d) Die periodische Verformung

W. Philippoff sowie E. Madelung und S. Flügge haben gezeigt[1]), daß man die Maxwellsche Gleichung auch unter der Bedingung einer periodischen Verformung integrieren kann, wenn man den denkbar einfachsten Fall einer harmonischen Schwingung voraussetzt. Da komplizierte Schwingungen durch Fourier-Analyse stets in eine hinreichende Anzahl von harmonischen Schwingungen aufgelöst werden können, ist prinzipiell auch die mathematische Behandlung komplizierterer Fälle, also beispielsweise eines ganzen Spektrums von Schwingungen, möglich. Eine andere Frage ist es natürlich, ob diese Behandlung dann noch einfach genug ist, um praktische Bedeutung zu gewinnen. Gilt z. B.

$$P = P_o e^{i\omega t}$$

so erhält man aus Gleichung (6)

$$2\dot{S} = P_o e^{i\omega t}\left[\frac{1}{\varepsilon\tau} + \frac{i\omega}{\varepsilon}\right] \qquad (24)$$

Hierbei hat der Klammerausdruck den Sinn und die Bedeutung eines reziproken mechanischen „Scheinwiderstandes" $\mathfrak{Z}_m$

$$\mathfrak{Z}_m = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon\tau} + \frac{i\omega}{\varepsilon}} = \frac{\varepsilon\tau}{1+\omega^2\tau^2} - \frac{\omega^2\tau^2\varepsilon}{i\omega(1+\omega^2\tau^2)} \qquad (25)$$

Die reelle Komponente $\frac{\varepsilon\tau}{1+\omega^2\tau^2} = \tilde{\eta}$ entspricht einer Scheinviskosität, sie soll nur zum Ausdruck bringen, daß dieser Wert frequenzabhängig ist, etwa so, wie die Strukturviskosität vom Geschwindigkeitsgefälle abhängt. Der imaginäre Teil des Verformungswiderstandes entspricht einer frequenzabhängigen Scheinelastizität

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_\infty \frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (26)$$

Wie aus diesen Beziehungen hervorgeht, kommt es auf das Verhältnis von Schwingungsdauer T ($\omega = 2\pi/T$) und Relaxationsdauer τ an. Für extrem niedrige Frequenzen oder Relaxationsdauern müßte der Elastizitätsmodul $\tilde{\varepsilon}_0$ verschwinden, während für extrem hohe Frequenzen oder Relaxationsdauern der Elastizitätsmodul seinen höchstmöglichen Wert $\tilde{\varepsilon}_\infty$ erreicht. Er entspricht dem des Festkörpers mit unendlich langer Relaxationsdauer.

Die Scheinviskosität $\tilde{\eta}$ fällt also mit steigender Frequenz und Relaxationsdauer, während die Scheinelastizität $\tilde{\varepsilon}$ steigt mit steigender Frequenz und Relaxationsdauer. Stoffe mit sehr großer Relaxationsdauer bei entsprechend kleiner Elastizität müßten sich also durch hochfrequente Schwingungen „verflüssigen" lassen. Die Erscheinung ist tatsächlich als Thixotropie bekannt.

Setzt man für ε, τ und ω plausible Werte ein, so erhält man Diagramme der in Abb. 4 und 5 dargestellten Art.

Sie haben bis auf ein additives Glied eine verblüffende Ähnlichkeit mit den Dispersionskurven elektrischer Wellen. Dies ist weiter nicht erstaunlich, denn sowohl die Ausrichtung im elektrischen als auch die im Strömungsfeld ist der Relaxation unterworfen. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings. Die elektrischen Felder

[1]) Ann. Physik (5) **22**, 209 (1935).

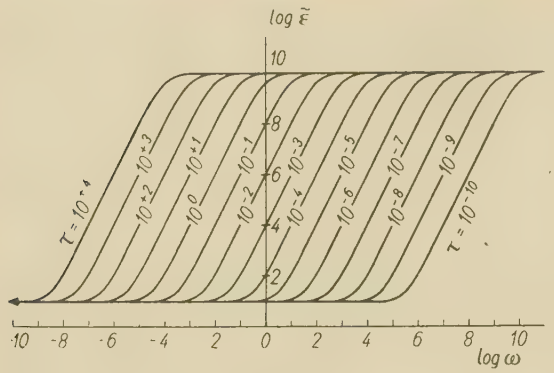


Abb. 4
Scheinviskosität als Funktion der Frequenz

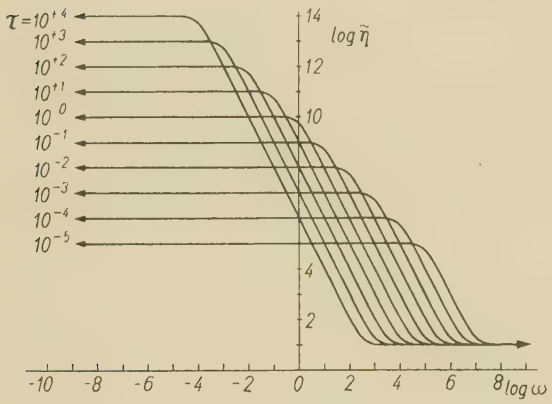


Abb. 5
Scheinelastizität und Scheinviskosität als Funktion der Frequenz

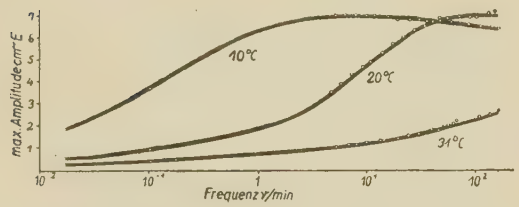


Abb. 6
E-Modul als Funktion der Frequenz nach F. H. Müller (Kolloid-Z. 114, 2, 1949)

sind um Größenordnungen schwächer als die Strömungsfelder, und die Relaxation aus einem schwach orientierten Zustand, der die Struktur des Werkstoffs kaum verändert, wird verschieden sein von der Relaxation aus einem Ordnungszustand, der bereits die Struktur der Teilchen in Mitleidenschaft zieht, wodurch die Relaxationsdauer verändert werden kann.

Es kann daher der Verlauf der Scheinviskositäts- und Scheinelastizitätskurven als Funktion der Frequenz entweder nur bei extrem schwachen mechanischen Schwingungen oder nur qualitativ mit den theoretischen Kurven übereinstimmen, wie folgende experimentelle Kurven zeigen. Die Analogie mit elektrischen Schwingungen ist daher nur unvollständig, und vor der unbeschränkten Anwendung elektrischer Ersatzschaltbilder muß gewarnt werden.

Durch Einführung eines sog. Relaxationsspektrums kann man allerdings die experimentellen Kurven so deuten, daß eine eventuelle Änderung der Relaxationsdauer mit einbegriffen wird. Das Verfahren wird aber dann ziemlich umständlich. Immerhin ist es in einfachen Fällen möglich, das Deformationsverhalten fließfähiger Systeme auf nur zwei Konstanten, nämlich ε und τ, zurückzuführen.

e) Die zähelastische Hysteresis

Wird eine Flüssigkeit mit periodisch wechselnder Geschwindigkeit verformt, so wird die Spannung bei steigender Tendenz nicht die gleichen Werte erreichen wie bei fallender Tendenz. Wir erhalten nicht Kurven, sondern Schleifen.

Selbst wenn wir vom jungfräulichen Zustand ausgehen könnten, würde nach Ablauf einer Periode die Spannung nicht völlig absinken. Die Restspannung bei der Geschwindigkeit null bezeichnen wir als Fließfestigkeit. Diese Spannungen würden erst nach unendlich langer Zeit abklingen. Will man das System aber schon schneller zur Entspannung bringen, so muß man diesem eine Verformung in entgegengesetzter Richtung aufzwingen, die so groß sein muß, daß die dadurch geweckten Spannungen die Restspannungen gerade kompensieren. Dieser Zustand kann nicht bei der Geschwindigkeit null erreicht werden, sondern wieder nur bei einem endlichen Wert des Geschwindigkeitsgefälles, aber entgegengesetzter Richtung.

Das bedeutet aber, daß es bei der Spannung null auch einen Schwellenwert des Geschwindigkeitsgefälles geben muß, bei dem die Flüssigkeit auch ohne gleichzeitige Einwirkung äußerer Kräfte zu fließen vermag. Sie tut dies zufolge innerer Spannungen, die von einem früheren Verformungsprozeß herrühren und noch nachwirken.

Daraus geht hervor, daß die Schwellenwerte der Spannungen bei der Verformungsgeschwindigkeit null eigentlich Fließfestigkeiten symbolisieren und damit das Verhalten des Festkörpers beschreiben.

Jede Flüssigkeit kann daher unter ganz bestimmten Bedingungen auch als Festkörper auftreten.

Das würde bedeuten, daß ein völlig jungfräuliches System unabhängig von seiner Struktur fließfähig sein kann. In der Tat gibt es Kristalle (Kupfer, Steinsalz), die aus Lösungen oder Schmelzen gewachsen und noch niemals verformt waren, sich trotz ihrer kristallinen Beschaffenheit verformen lassen, ohne daß diese zu Bruch gehen. Dagegen kann man z. B. KClO--Kristalle durch Verformung so verfestigen, daß sie bei einer Beanspruchung in entgegengesetzter Richtung geradezu explosionsartig zerspringen[2]). Auch aus dem Raumdiagramm der reziproken Gammafunktion ließen sich in gleicher Weise Hysteresisschleifen herleiten, die nur komplizierter verliefen, wie es bei vielen Stoffen auch der Fall ist.

Die unvollständige Relaxation ist daher die wesentliche Ursache der Hysteresis, und diese enthält als Spezialfall sowohl das Verhalten des Festkörpers als auch das Verhalten der Flüssigkeit. Berücksichtigt man, daß sich die Relaxationsdauer in den Grenzen von 10^{-11} Sekunden bis zu einigen Jahrzehnten bewegen kann, so wird einigermaßen begreiflich, wieso in manchen Fällen die Spannungen in unvorstellbarer kurzer Zeit abklingen und daher der Körper sich wie eine ideale Flüssigkeit verhält, während in anderen Fällen erst in extrem langen Zeiträumen eine Relaxation zu verzeichnen ist, und man dann glaubt, ideale Festkörper vor sich zu haben. Andererseits gibt es Flüssigkeiten (Paraffinöle z. B.), die erst bei extrem niedrigem Geschwindigkeitsgefälle (10^{-3} sec^{-1}) Schwellenwerte des Tangentialdruckes (früher Schubspannung genannt) zeigen.

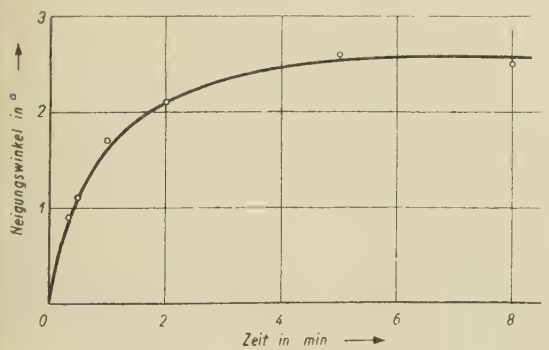


Abb. 7
Gleitwinkel von Paraffinöl als Funktion der Zeit

[2]) H. Seifert, Z. f. Physik **124**, 4/5, 144—153 (1947).

Daraus geht hervor, daß auch tropfbare Flüssigkeiten endliche Werte der Fließfestigkeit zeigen können[3]).

f) Die elastischen Konstanten

Das Maxwellsche Relaxationstheorem hat ergeben, daß auch die tropfbaren Flüssigkeiten einen endlichen Wert der Scherelastizität und mithin eine gewisse Formbeständigkeit aufweisen. Sie müssen daher bei genauer Betrachtung auch wie Festkörper behandelt werden. Wenn es nicht gelingt, die Scherelastizität in allen Fällen nachzuweisen, so liegt dies vor allem daran, daß die Relaxationsdauer der elastischen Kräfte zu kurz ist (z. B. 10^{-11} sec).

Sicher ist aber, daß die Flüssigkeiten kompressibel sind und daher auch die Kompressibilität in Rechnung gesetzt werden muß. Es können sich daher in Flüssigkeiten sowohl longitudinale als auch transversale Wellen ausbreiten.

Ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit läßt sich wie folgt berechnen[4]), [5]):

$$c_t = \sqrt{E/\varrho} \qquad (27)$$

$$c_l = \sqrt{(L+2E)/\varrho}, \qquad (28)$$

worin E die Scherelastizität, ϱ die Dichte und L den Laméschen Elastizitätskoeffizienten bedeuten. Daraus folgt

$$c_l/c_t = \sqrt{(L/E)+2}. \qquad (29)$$

Soweit die Elastizitätskonstanten bei reiner Scherung und Dehnung ohne Querkontraktion! Bei realen Festkörpern schnüren sich die Querschnitte stets ein, so daß reine Lamésche Dehnungen ohne Querkontraktionen nicht möglich sind. Man unterscheidet daher zwischen Laméschem und Youngschem Dehnungsmodul, zwischen denen folgende Beziehung besteht

$$L/Y = \frac{m}{(1+m)\ (1-2m)}. \qquad (30)$$

wobei m die Poissonsche Querkontraktionszahl bedeutet. Man erkennt daraus, daß dieses Verhältnis jeden Wert von 0 bis ∞ annehmen kann, wenn m zwischen den theoretisch möglichen Werten von 0 bis 0,5 sich verändert. Der Lamésche Modul wächst daher um so mehr gegenüber dem Young-Modul an, je höher die Querkon-

[3]) H. Umstätter, Dechema Monographien Bd. 17 (1951).
Ferner: Y. Conseiller, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **224**, 828—829, 17/3 (1947).

[4]) H. Umstätter, Strukturmechanik S. 19 (Dresden 1948).

[5]) L. Bergmann, Der Ultraschall S. 404 (Stuttgart 1949).

traktionszahl ist. Bei einer Querkontraktionszahl m = 0,366 sind beide gleich. Wird die Kontraktion kleiner, dann wird der Young-Modul größer als der Lamésche Modul. Daraus folgt explizite für

$$m = \frac{L}{2\,(L+E)} \qquad (31)$$

d. h. für m = 0,25 wird der Lamésche Elastizitätsmodul L und der Schermodul E gleich.

Zwischen dem Young-Modul und dem Schermodul besteht folgende Beziehung

$$m = \frac{Y}{2E} - 1. \qquad (32)$$

Daraus ergibt sich das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu

$$c_l/c_t = \sqrt{2\,(1-m)/(1-2m)}, \qquad (33)$$

d. h. bei nichtkontrahierenden Substanzen ist die longitudinale Geschwindigkeit $\sqrt{2}$ = 1,4mal größer als die transversale. Schnürt sich eine Substanz aber beliebig weit ein bis auf ihr Maximum 0,5, dann ist die transversale Geschwindigkeit praktisch null. In vielen Fällen ist m = 0,25, dann ergibt sich für $c_l/c_t = \sqrt{3}$. Durch weitere Umformung der Gleichungen läßt sich auch die Scherelastizität explizite durch die Kompressibilität K ausdrücken, wenn man berücksichtigt, daß Kompressibilität und Young-Modul wie folgt zusammenhängen:

$$3\,(1-2m) = Y \cdot K. \qquad (34)$$

Daraus ergibt sich

$$1/KE = \frac{2\,(1+m)}{3\,(1-2m)}. \qquad (35)$$

Da sich heute mit dem Ultraschallinterferometer Schallgeschwindigkeiten bis auf 0,1 %, Dichten mit dem Pyknometer bis auf 0,01 % und Kompressibilitäten bis auf 0,2 % genau messen lassen, sind auch die Scherelastizitäten genau bestimmbar.

Über das Maxwellsche Stoffgesetz kann dann die Relaxationsdauer aus der Viskosität ermittelt werden.

Damit sind alle Materialkonstanten zugänglich, die zur Beurteilung des rheologischen Verhaltens von Belang sind. Bei sehr geringen Frequenzen, wo die longitudinale Fortpflanzungsgeschwindigkeit sich aus der Kompressibilität ergibt, ist die Scherelastizität E = 0. Bei höheren Frequenzen dagegen, wo die Flüssigkeit sich als weniger kompressibel erweist, ergibt sich eine immer größer werdende Differenz und damit ein wachsender Wert für E.

Formal interessiert noch der Zusammenhang zwischen der Poissonschen Querkontraktionszahl und den beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, d. h.

$$m = \frac{2-(c_l/c_t)^2}{2-2\,(c_l/c_t)^2}. \qquad (36)$$

Daraus kann man die Poissonsche Querkontraktionszahl m berechnen, wenn man die beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten kennt. In Flüssigkeiten wird es in der Regel nicht einfach sein, c_t zu bestimmen. Es gelingt dies nur über Gl. (35), indem man aus Gl. (27) E substituiert. Daraus ergibt sich

$$c_t^2 = (c_l^2 - 1/\varrho K)\,3/4, \qquad (37)$$

wobei zu beachten ist, daß die longitudinale Geschwindigkeit nicht einfach aus der Kompressibilität folgt, sondern gegeben ist durch

$$c_l = \sqrt{\frac{3\,(1-m)}{\varrho K\,(1+m)}}, \qquad (38)$$

d. h. zwar um so größer ist, je inkompressibler die Flüssigkeit ist, aber um so größer, je geringer die Querkontraktion ist. Nur bei der Querkontraktionszahl m = 0,5 ist die longitudinale Ausbreitungsgeschwindigkeit gleich der Wurzel aus Volumelastizität durch Dichte.

Ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Dispersion unterworfen, dann ist sowohl c_l als auch c_t frequenzabhängig. Für die longitudinale Fortpflanzungsgeschwindigkeit hat H. O. Kneser[6]) eine Beziehung angegeben

$$\tilde{c}^2 = c^2_{lo} + (c^2_{l\infty} - c^2_{lo})\,\frac{\omega^2\tau^2 (c_{l\infty}/c_{lo})^2}{1+\omega^2\tau^2 (c_{l\infty}/c_{lo})^2} \qquad (39)$$

Für die transversale Fortpflanzungsgeschwindigkeit ergibt sich nach Madelung und Flügge unmittelbar

$$\tilde{c}_t^2 = c_{to}^2 + (c^2_{t\infty} - c^2_{to}]^2)\,\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (40)$$

Daraus ergibt sich, daß statt c_l/c_t in Gl. (34) — $\tilde{c}_l/\tilde{c}_t$ gesetzt werden muß und m die Poissonsche Querkontraktionszahl frequenzabhängig wird und durch die Relaxationsdauer τ bedingt ist. Wenn wir also m als ein Sprödigkeitsmaß ansehen, so folgt daraus, daß die Sprödigkeit auch von der Art der Beanspruchung abhängen muß, wie dies auch zweifellos zutrifft. Die Beziehung zwischen der Poissonschen Querkontraktionszahl und dem Verhalten c_t/c_l gibt wieder.

6) H. O. Kneser, Schallabsorption in Flüssigkeiten. Ann. Phys. Folge 5 Bd. **32**, 277—289 (1938).

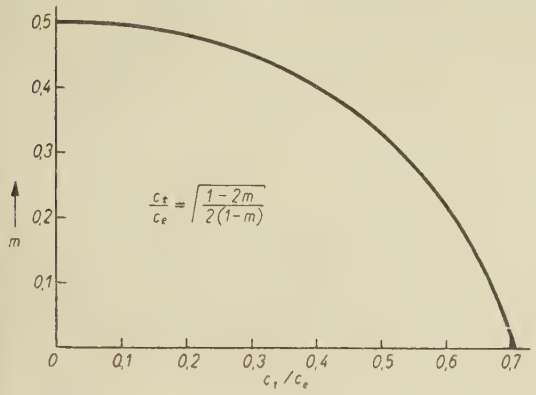


Abb. 8
Poissonsche Zahl und c_t/c_l

Für Dehnungswellen in dünnen Stäben gilt entsprechend der Elastizitätstheorie

$$C_D = \sqrt{\frac{\bar{Y}}{\varrho}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon(3L+2\varepsilon)}{\varrho(L+\varepsilon)}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon(1+m)}{\varrho}} \quad (41)$$

Wenn nun der Gleitmodul $\tilde{\varepsilon}$ frequenzabhängig ist,

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_o + \frac{(\varepsilon_\infty - \varepsilon_o)\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \quad (40a)$$

so muß auch die Wellenlänge der Dehnungsschwingung von der Relaxationsdauer abhängen. Für mittlere Frequenzen gilt $\omega\tau = 1$ oder $2\pi\tau = T$

$$\lambda = 2\pi\tau\sqrt{\frac{2\varepsilon_* (1+m)}{\varrho}} \quad (42)$$

Langwellige rhythmische Dickenschwaukungen in gesponnenen Faserstoffen (dünne Stäbe) werden daher besonders bei Hochpolymeren mit langer Relaxationsdauer auftreten. Die Poissonsche Querkontraktionszahl m dagegen hat nur geringen Einfluß auf die Wellenlänge der rhythmischen Dickenschwankungen.

Daraus geht hervor, daß die elastischen Konstanten nur für kleine Schwingungsamplituden Festwerte darstellen, während bei einsinnigem Fließen in großen Geschwindigkeitsgefällebereichen sich die strukturellen Veränderungen von den Zustandsänderungen nicht mehr völlig trennen lassen. Ihr Verhalten läßt sich aber durch unvollständige Gammafunktionen beschreiben.

Diskussionsbemerkungen:

H. Fromm (Mainz). Ich möchte mich auf zwei Punkte beschränken, die mir aufgefallen sind und die ich der Erwähnung für wert halte. Der erste Punkt ist der, bei dem Herr Umstätter auch ausdrücklich mich benannte, indem ich meinte, daß von den neun Bildern nur die unteren sechs einen gewissen Sinn haben. Darauf möchte ich kurz eingehen, denn es ist wichtig genug, daß man sich darüber Klarheit verschafft. Es wurde gesagt, es entstehen Hysteresisschleifen. Wenn man so etwas annimmt, dann ist man nicht mehr bei einem einfachen Gesetz, weder bei der reinen Viskosität noch bei der reinen Elastizität, sondern man hat beide Eigenschaften zusammen. Wenn man nun Darstellungen gibt, wie diese von den neun Bildern, dann habe ich dazu bemerkt, daß die eine Gruppe von sechs Bildern Stoffen entspricht und die andere von drei Bildern nicht. Solche Stoffe gibt es nicht. Das heißt, Hysteresisschleifen gibt es nicht. Wir beschränken uns auf die Newtonsche Flüssigkeit oder auf diejenigen, die durch eine Kurve etwas davon abweichen. Ein solches Gesetz ist, wie ja Herr Umstätter gesagt hat, nichts weiter als ein spezieller Verlauf in einem komplizierteren Stoff. Derselbe Stoff könnte aber auch irgendwelche anderen Verläufe zeigen, je nach der Anfangsbedingung. Also solche Kurven sind nicht geeignet, Stoffgesetze darzustellen.

Pfender (Berlin). Ich möchte fragen, ob der Stoff an sich gemeint ist oder der Zustand?

Fromm. Stoff plus Zustand. — Das ist der Sinn, wenn ich meinte, die unteren Bilder sind geeignet, vereinfachte Idealbilder der Stoffe zu geben; hier Vorstellung der Newtonschen oder ihr sehr verwandten Flüssigkeiten, die wir sehr oft in dieser einfachen Form benutzen in dem Bewußtsein, daß bei außerordentlich feinen Messungen doch Abweichungen vorkommen, weil eben die dritte Koordinate, die Zeit, mit hineinspielt, und das kann niemals ein Stoffgesetz in dieser vereinfachten Form sein, sondern nur ein ganz spezieller Ablauf eines komplizierten Falles.

Eine zweite Bemerkung geht darauf zurück, daß eine Gerade gezeigt wurde und die konstante Geschwindigkeit erreicht werden sollte und die Angabe, daß der Geschwindigkeitsgradient gar nicht gleichmäßig über die ganze Tiefe zu sein braucht. Er kann aus verschiedenen Gründen etwas verschieden sein. Daß das etwa entsprechend einer stofflichen Heterogenität ungleichmäßig ist, den Fall wollen wir hier ausschließen. Sie wollen hier gewissermaßen die Fortpflanzung einer Störung durch den Stoff einführen. Das ist ein Vorgang, der 1. zeitlich und 2. räumlich vor sich geht. Die Schergeschwindigkeit wird an jeder Stelle eine Funktion der Zeit sein, sie wird aber gleichzeitig auch eine Funktion des Ortes sein. In Ihrer Darstellung habe ich den Ort vermißt — wie ist das in Einklang zu bringen? Es handelt sich im übrigen doch um die Fortpflanzung einer Störung, die aber doch nach einiger Zeit mit konstanter Geschwindigkeit verläuft, so daß man sich einer gleichmäßigen Erscheinung annähert. Wie paßt jetzt zu dieser Vorbereitung dieses Bild, diese Strukturviskositätsmessung? Wie ist sie gemacht, ist sie nicht bezogen auf einen stationären Zustand?

Umstätter. Im Kapillar-Viskosimeter.

Fromm. Dann hätten wir einen vollkommen relaxierten Zustand.

Umstätter. Da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Dispersion unterworfen ist, wo die eine Störung nur bis zu einer bestimmten Tiefe vordringt und die andere, die einer anderen Platzwechselfrequenz entspricht, bis zu einer anderen Tiefe vordringt, relaxieren die Wandschichten früher als die Kernschichten der Strömung, was im Endeffekt eine nichtlineare Geschwindigkeitsverteilung auch nach sehr langer Zeit ergibt.

Fromm. Das kann ich mir nicht vorstellen.

Umstätter. Das ist sogar im Göttinger Institut gemessen worden.

Fromm. Vorübergehend, nach kurzen Zeiten, ja. Im Endzustand muß sich aber eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung einstellen.

Umstätter. Nicht bei Dispersion, wenn verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten vorliegen und die Eindringtiefe der Störung verschieden ist.

Fromm. Es kann doch nicht eine Störung auf einmal aufhören, sonst würden die unteren Teile gar nicht mitmachen.

Umstätter. Das tun Sie auch nicht z. B. beim Propfen fließen. Das steckt doch in dieser Dämpfungskonstante drin, die nicht für alle Frequenzen gleich ist.

Fromm. Sie haben aber gar keine Frequenzen in dem Sinne!

Umstätter. Platzwechselfrequenzen.

Fromm. Sie meinen, wir können nach Fourier analysieren?

Umstätter. Ja! Diese Molekülkomplexe, von denen Herr Ubbelohde sprach, sind nicht gleich groß. Wir haben in einem polymolekularen Gemisch niemals Moleküle einheitlicher Größe. Aber das ist etwas, was unentschieden bleiben kann, weil es unabhängig von den Rechnungen ist, die ich hier ausgeführt habe. —

W. Kuntze (Berlin) (nachträglich). Es muß das Bestreben der Rheologie sein, die ihr zugrunde liegende physikalische Erscheinung, die Relaxationsgeschwindigkeit, nicht nur als Störung von anderen festen Begriffen zu bewerten, um deren Korrekturen daraus herzuleiten, sondern die Relaxationsgeschwindigkeit selbst als charakteristische Größe für die Beurteilung eines Stoffes in die Entwicklung einzuführen. Als Beispiel seien die folgenden, an 30 Metallen erprobten Beziehungen erläutert:

$$1/_K = (1-2\,\mu)\cdot Y\cdot Z_T = (1-2\mu)\cdot Y\cdot \varrho\cdot g_x\cdot Z_T \quad [g\cdot cm^{-1}\cdot sek^{-2}]\ldots \qquad (I)$$

Mit $(3\varkappa\cdot\varrho)^{-1} = c^2$ (c = longitudinale Schallgeschwindigkeit im Metall bei kleinen Frequenzen nach Newton) und mit $3^{-1}g_x\cdot Z_T = c^2{}_T$ (c_T ist eine Geschwindigkeit von der Bedeutung einer Zustandkonstanten) gilt:

$$c^2 = (1-2\mu)\cdot Y\cdot {c_T}^2\,[cm^2\cdot sek^{-2}]\ldots \qquad (II)$$

Mit $E = 1/_K\cdot(1-2\mu)$ wird

$$E = 3\cdot(1-2\mu)^2\cdot Y\cdot\varrho\cdot {c_T}^2\ [g\,cm^{-1}\cdot sek^{-2}]\ldots \qquad (III)$$

Hierin ist $\varkappa$ die lineare Kompressibilität pro Volumen- und Spannungseinheit und daher $1/_K$ der lineare Kompressionsmodul. μ ist die elastische Querdehnungszahl als das Verhältnis der Querdehnung zur Längsdehnung und $(1-2\mu)$ die relative Volumenänderungszahl, welche die Änderung in Bruchteilen des Volumens angibt und von 0 bis 1 zählt. Y sei die relative Kohäsionszahl, welche die periphere Kohäsion zwischen den Atomen oder Molekülen vertritt und etwa der Summe der primären und sekundären chemischen Bindekräfte entspricht. Das spezifische Gewicht γ bzw. die Dichte ϱ seien zugleich als Ausdruck für die Kohäsion zwischen den Atomkernen aufgefaßt. g_x ist die örtliche Fallbeschleunigung. Die Größe Z_T ist durch die Beziehung definiert:

$$Z_T = (17\,500 - 6650\cdot T/T_{sch})\cdot 10^5\ [cm]$$

Hierin bedeutet T die absolute Temperatur und T_{sch} die Schmelztemperatur in K°. E ist der Elastizitätsmodul.

Bezeichnet man die Fähigkeit zu fließen ohne zu brechen als Duktilität ohne Berücksichtigung der dazu

Zahlentafel

Rangordnung von 30 untersuchten Metallen nach ihrer Duktilität bei 293° K im Vergleich zum Elastizitätsmodul (Querdehnungszahlen μ nach Grüneisen oder berechnet aus Kompressibilität; Werte für E nach Köster. Zahlenwerte von Y abgerundet)

Metall	Querdehnungszahl μ	Volumenänderungszahl $(1-2\mu)$	Kohäsionszahl Y	Dichte ϱ g/cm³	Z_T cm · 10^5	Duktilität D g · cm⁻³ sek⁻² 9,81 · 10^{-7}	Elastizitätsmod. E g · cm⁻¹sek⁻² 9,81 · 10^7
Indium	0,456	0,088	1,4	7,43	12 930	1000	1 070
Blei	0,446	0,108	0,9	11,33	14 250	590	1 600
Thallium	0,453	0,094	0,6	11,85	14 110	545	810
Gold	0,420	0,160	1,1	19,30	15 040	530	7 900
Platin	0,387	0,226	0,95	21,49	16 550	242	17 320
Palladium	0,393	0,214	1,3	12,06	16 440	214	12 360
Silber	0,379	0,242	0,8	10,50	15 920	95	8 160
Tantal	0,349	0,301	0,7	16,94	16 910	72	18 820
Kupfer	0,348	0,304	1,0	8,93	15 960	61	13 130
Titan	0,360	0,281	1,8	4,46	16 560	60	10 520
Zirkonium	0,372	0,256	0,95	6,53	16 620	57	6 970
Molybdän	0,298	0,404	1,2	10,23	16 820	45	33 630
Nickel	0,309	0,382	1,05	8,90	16 370	39	22 400
Iridium	0,258	0,484	0,7	22,80	16 760	39	53 830
Wolfram	0,279	0,443	0,65	19,27	16 950	38	41 530
Kobalt	0,308	0,384	1,0	8,65	16 400	36	21 280
Rhodium	0,268	0,464	0,9	12,43	16 630	30	38 640
Aluminium	0,339	0,322	1,7	2,70	15 410	28	7 220
Zinn	0,330	0,340	0,5	7,29	13 640	22	5 500
Eisen	0,280	0,440	0,9	7,87	16 420	21	21 550
Wismut	0,330	0,340	0,2	9,72	13 920	13	3 480
Cadmium	0,300	0,400	0,3	8,64	14 220	12	6 350
Mangan	0,235	0,530	0,6	7,47	16 220	9,7	20 160
Zink	0,236	0,529	0,3	7,20	14 680	5,6	9 400
Magnesium	0,278	0,444	0,8	1,74	15 390	4,8	4 515
Lanthan	0,277	0,446	0,2	6,30	15 720	4,0	3 820
Calcium	0,310	0,380	0,6	1,53	15 760	3,9	2 000
Antimon	0,248	0,504	0,2	6,67	15 340	3,8	5 600
Beryllium	0,119	0,762	1,7	1,83	16 250	3,3	29 280
Barium	0,281	0,438	0,1	3,59	15 520	1,5	1 290

benötigten Kraft und beachtet den Grundsatz, daß Fließen ohne Bruchgefahr nur dann möglich ist, wenn der Kohäsionswiderstand $(Y \cdot \gamma)$ größer als der Formänderungswiderstand $(1-2\mu)^2 \cdot Z_T$ ist, dann ergibt sich für die Duktilität die Beziehung

$$D = \frac{Y \cdot \gamma}{(1-2\mu)^2 \cdot Z_T} = \frac{Y \cdot \varrho}{(1-2\mu)^2 \cdot {\tau_T}^2} \cdot [g \cdot cm^{-3} \cdot sek^{-2}] \ldots \quad \text{(IV)}$$

In dieser Beziehung stellt $\tau_T = Z_T/g_x$ eine von der Temperatur, der Schmelztemperatur und der örtlichen Fallbeschleunigung abhängige Zeitgröße dar. Die Rangordnung von 30 Metallen nach ihrer so errechneten Duktilität ergibt sich aus der Zahlentafel.

Nun besagt die Rheologie, daß Fließen nur dann möglich ist, wenn die Relaxationsgeschwindigkeit größer ist als die dem Stoff aufgezwungene Formänderungsgeschwindigkeit; im umgekehrten Falle kann der Stoff nicht relaxieren und es tritt Sprödigkeit ein. Daraus folgt aber, daß Relaxationsgeschwindigkeit und Duktilität kovariabel sind. Und die Duktilität selbst kann entsprechend Gleichung (IV) wegen der Zeitgröße ${\tau_T}^2$ im Nenner als das Quadrat einer Geschwindigkeit aufgefaßt werden, die zur Relaxationsgeschwindigkeit kovariabel verläuft.

Bei den Metallen sind die vier Stoffkomponenten auf der rechten Seite obiger Gleichungen meßbar, jedoch ist die unmittelbare Ermittlung von Relaxationszeiten außerordentlich erschwert. Bei den viskosen Stoffen hingegen ist insbesondere die Volumenänderung außerordentlich klein, so daß den Zeitmessungen der Vorzug gegeben wird. Nach Maxwell ist die Viskosität $= G\,\tau_R \cdot (G = E/2 \cdot (1+\mu)$ der Gleitmodul, τ_R die Relaxationsdauer). Nach obigen Darlegungen ist sie kovariabel dem Ausdruck G/D. Hiermit könnten auch feste Stoffe in den Begriff der Viskosität einbezogen werden. Die größte Viskosität haben demnach Stoffe von großem elastischen Widerstand, die nicht fließen. Unter den Metallen hätte das Beryllium etwa die größte Viskosität.

F. H. Müller (Marburg). (Nachträgliche Bemerkung bei Kenntnisnahme des Vortragsmanuskriptes, anläßlich der Einreichung zum Druck.): Ich möchte ebenfalls nur einige Punkte hier herausgreifen.

1. Aus der Lösung der Maxwellschen Differentialgleichung (6) für den stationären Fall $\partial P/\partial t = 0$ ergibt sich Gl. (13a), und mit der Newtonschen Definition der Viskosität (14) schließlich der Zusammenhang zwischen Elastizität und Viskosität Gleichung (17), hier Maxwellsches Stoffgesetz genannt. Verf. sagt dazu, daß diese Gl. (17) eine „von allen besonderen Versuchsbedingungen unabhängige Definition der Viskosität" darstellt. Weiter wird nun geschlossen, daß die Ungleichung (18) besteht, weil die Newtonsche Definition (14) für die Viskosität durch die Erfahrung nicht immer bestätigt wird. Mir scheint, als ob auf diese Art zunächst unter Annahme der Gültigkeit der Gl. (14) das „allgemeine Maxwellsche Stoffgesetz" abgeleitet wird, um dann anschließend wegen der experimentell festgestellten Ungültigkeit von (14) die Ungleichung (18) zu folgern. Diese Schlußweise verstehe ich nicht. Ich bezweifle nicht, daß die Formulierung

$$\eta = E \cdot \tau \text{ bzw. } \sum_i E_i \cdot \tau_i$$

tatsächlich einen ganz allgemeingültigen Zusammenhang darstellt, den man aber anders beweisen muß.

Die Frequenzfunktionen $\frac{1}{1+i\omega\tau}$ bzw. $\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}$ u. $\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$ treten im Zusammenhang mit Relaxation und Dispersion stets auf. Man bezeichnet sie als Debye-Terme. Naturgemäß sind gewisse Voraussetzungen dafür notwendig. Eine davon ist die, daß die relaxierende Größe nicht vom zugehörigen Intensitätsparameter abhängt, z. B. die Dielektrizitätskonstante nicht von der Feldstärke, der Elastizitätsmodul nicht von der Verformungsamplitude (Hookesches Gesetz). Nähere Hinweise s. Müller und Schmelzer (Erg.exakt. Naturw. **25**, 360, 1951). Der Verlauf von Scheinelastizität und Scheinviskosität als Funktionen der Frequenz ist also nicht nur „verblüffend ähnlich" mit den dielektrischen Dispersionskurven, sondern es handelt sich grundsätzlich um dieselbe Erscheinung: nämlich um die Reaktion eines relaxierenden Systems auf harmonische Störungen bei variierter Frequenz.

Übrigens stellt die angezogene Messung von mir am Akronal (Abb. 8 F. H. Müller Koll.-Z. **119, 1,** 19) ein Beispiel dafür dar, bei dem — bis auf kleine Abweichungen im langwelligen Gebiet — der Verlauf exakt durch einen einzigen Debye-Term wiedergegeben werden kann. In vielen Fällen verlaufen aber die experimentellen Kurven flacher als es der Darstellung mit einer scharfen Relaxationszeit entspricht. Der konsequente Weg, derartige Abweichungen zu diskutieren, ist der Übergang zu einem Relaxationsspektrum. In diesem steckt als Voraussetzung, daß die verschiedenen existierenden Mechanismen unabhängig voneinander relaxieren. Diese Voraussetzung ist im allgemeinen, wenn überhaupt, mechanisch nur für kleine Amplituden gegeben. Es ist noch eine besondere Frage, ob man auch bei großen Amplituden wegen der dann auftretenden gegenseitigen Kopplung der Mechanismen mit einer Darstellung der Vorgänge als Veränderung des Relaxationsspektrums mit der Amplitude Erfolg hätte. Diese im mechanischen Fall stärker gegenüber dem dielektrischen Fall in Erscheinung tretenden Kopplungen wurden von mir an anderer Stelle schon eingehend diskutiert (Kolloid-Z. **120**, 119, 1951).

3. Für den Fall einer zähelastischen Hysterese dürfte der von mir zitierte Fall der Kaltverstreckung ein sehr klares Beispiel sein. (Kolloid-Z. **126**, 65, 1952).

4. Um schließlich noch einen letzten Punkt herauszugreifen: Es bleibt mir unverständlich, wieso aus Gl. (41) ohne weiteres ein Zusammenhang zu den rhythmischen Dickenschwankungen bei Spinnfasern folgen soll. Dieses Problem steht nämlich sicher im Zusammenhang mit dem der Instabilität zylindrischer Blasen, und man kann bekanntlich einem Wasserstrahl durch geeignete äußere Störungen jede Frequenz aufzwingen. Es ist also anzunehmen, daß auch dem aus einer Spinnmolüre austretenden Material in weitem Bereich beliebige Rhythmen mehr oder weniger zufällig aufgezwungen werden können, nicht nur solche, die zu den Rel. Zeiten passen.

5. Die Viskosität ist keine Stoffkonstante in dem einfachen Sinne wie z. B. das Molekulargewicht, sie ist schon eher eine Materialkonstante in dem Sinn, daß sie vom Zusammenwirken vieler Elementarbausteine oder Strukturelemente bestimmt wird. Sie ist demgemäß — genau wie der thermodynamische Zustand eines solchen Systems — temperatur- und druckabhängig, hängt aber außerdem noch von der Art des Meßvorganges ab. Sie hängt nämlich davon ab, wie die zeitliche Führung des Meßvorganges im Vergleich zu den dem Material und seinem Zustand zugehörigen Zeitkonstanten stattfindet. Die Viskosität ist quasi nur „die eine Seite" eines physikalischen Phänomens, nämlich des der Reaktion der Materie auf eine Verformung. Sie ist zwangsläufig gekoppelt mit „der anderen Seite" der zugehörigen Größe Elastizität. Derartige Paare von Substanzeigenschaften gibt es in der Physik offensichtlich eine ganze Reihe. Ein anderes solches System ist z. B. DK und Leitfähigkeit. Die Grundlage zur Behandlung solcher Phänomene gibt die allgemeine Theorie

der Relaxation, aus der eine Reihe von allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten für sie abzuleiten sind.

Umstätter (Berlin) (nachträglich).

1) Zu den Ausführungen von Herrn Müller wäre noch zu ergänzen, daß durch die Gegenüberstellung der Gl. (14), (17) und (18) kein Beweis für das allgemeine Maxwellsche Stoffgesetz beabsichtigt war, sondern nur ein Hinweis auf Diskrepanzen gegeben werden sollte, die ohne Berücksichtigung der Ausbreitungserscheinungen entstehen. Das Maxwellsche Stoffgesetz folgt unmittelbar aus einer Dimensionsbetrachtung über die Hookesche bzw. die Newtonsche Definition der Elastizität und Viskosität.

2) Ein wesentlicher Unterschied zwischen elektrischer und mechanischer Dispersion besteht darin, daß das elektrische Feld nur polare Moleküle orientieren kann, während das Strömungsfeld auch apolare Moleküle ausrichtet. Daher meine Vorsicht, nur von einer Ähnlichkeit und nicht von derselben Erscheinung zu sprechen.

4) Bei den rhythmischen Dickenschwankungen handelt es sich wahrscheinlich um sogenannte Dehnungsschwingungen, wie sie in L. Bergmann, Ultraschall Ausg. 1949 S. 402 Abb. 298 d dargestellt sind, und nicht um Lufteinschlüsse oder dergl.

5) Wir setzen Stoff=Material und halten es nicht für zweckmäßig, zwischen Stoffwerten und Materialkonstanten zu unterscheiden. Für wesentlich halte ich allerdings den Unterschied zwischen einer Zustandsänderung wie bei einer DK Messung mit schwachen elektrischen Feldern und einer Strukturveränderung bei der Verformung mit starken mechanischen Kräften wie im Zerreißversuch. Darin liegt die eigentliche Problematik des Begriffes Materialkonstante.

Mit den übrigen Ausführungen des Ref. bin ich im wesentlichen einverstanden.

Müller (Marburg) (Nachträglich): Offensichtlich kommen viele der bei rheologischen Überlegungen scheinbar auftretende Diskrepanzen daher, daß nicht exakt zwischen differentiellen und integralen Beziehungen unterschieden wird. Die differentiellen Beziehungen sind dabei die allgemeineren [vgl. etwa die Philippoffsche Gleichung (3).]

Die Tatsache, daß im elektrischen Fall nur die polaren Moleküle, im mechanischen dagegen sämtliche ansprechen, ist eben gerade für die prinzipiell gleiche Behandlung desjenigen Teiles einer Größe, der anomale Dispersion zeigt, belanglos. In dieser Richtung ist keine Vorsicht notwendig. Wesentlich dagegen und mit Vorsicht zu diskutieren ist die Bedingung, daß die Beanspruchungsamplituden klein genug bleiben, weil die relaxierende Größe, soll der Debye-Term gelten, nicht von der Amplitude abhängen darf. Die DK ist praktisch stets ausreichend feldstärkeunabhängig. Im mechanischen Fall aber tritt sehr rasch eine Abhängigkeit der elastischen Reaktion von der Verformungsamplitude in Erscheinung.

Zu 3. Von Lufteinschlüssen oder dgl. habe ich in obiger Bemerkung nichts geschrieben, vielmehr von der prinzipiellen Instabilität einer zylindrischen Blase, deren Zerfall durch zufällige Störungen oder durch rythmische, willkürlich aufgezwungene Störungen gesteuert wird. (Tropfenzerfall eines Wasserstrahles vgl. auch Greinacherzähler). Bei Hochpolymeren, oder deren Lösungen sind gewisse Modifizierungen denkbar, aber kaum im vorgeschlagenen Sinne von Dehnungsschwingungen.

So lange man nicht endlich begreifen lernt, daß das viskose und das elastische Verhalten zwei Erscheinungsformen ein und desselben Phänomens, nämlich der Reaktion der Materie auf Verformung darstellen, daß also beide über allgemeinere Beziehungen verkoppelt sind, wird grundsätzlich nie Klarheit in die rheologischen Begriffe kommen. Diese allemeinen Beziehungen gibt uns die Theorie der Relaxationserscheinungen.

Ein anderer solcher Fall ist die Zusammengehörigkeit und Dielektrizitätskonstante. Maxwells besonderes Verdienst besteht eben darin, erstmals Viskosität und Elastizität in Zusammenhang gebracht zu haben. Dieser Zusammenhang ließ sich schwer erkennen, solange man nur fast ideal flüssige und fast ideal feste Körper diskutierte. (Newtonsche Flüssigkeiten und Hookesche Festkörper).

Die „Statische Tragfähigkeit" der Schmieröle und eine „Neue Öl-Kennzahl"*)

*Von L. Ubbelohde Düsseldorf***)*

mit Versuchen von Hans Neumann und Frau de Jong

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 10. März 1952)

Erster Teil

Inhalts-Übersicht

I. Einleitung
Viskosität und „Schlüpfrigkeit"

II. Über die Reibung in Gleitlagern
a) Die Hydrodynamische Theorie Sommerfelds
b) Unterschiede zwischen Theorie und Praxis

III. Über die Adsorption
a) Die klassische Darstellung der Adsorption an *einer* festen Wand
b) Die besonderen Umstände bei den Schmierölen
c) Die Adsorption zwischen *zwei* festen Flächen

IV. Die Bestimmung der „Dicke-Druck-Funktion"
a) Vorversuche
b) Hauptversuche mit einer neuen Meßvorrichtung
1. Der Optische Meßapparat „Interferenz-Komparator"
2. Die Meßplatten aus Glas und die „Nullstellung"
3. Das Einbringen des Öles und die Belastung
4. Die Meßplatten aus Metall

V. Die Meßergebnisse
a) Die Dicke-Druck-Funktion
b) Unterschiedliche Schichtdicken bei verschiedenen Ölen
c) Vergleichung der Dicke der fest gewordenen „Zwischenschichten" vieler Öle mit einem abgekürzten Meßverfahren

VI. Eine „Neue Öl-Kennzahl"

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft in Köln am 29. und 30. September 1951 und auf der Rheologie-Tagung Berlin, Oktober 1951.

**) Lindemannstr. 100, o. Prof. für techn. Chemie an der Technischen Hochschule Berlin, em.

VII. Ein Versuch, die Meßergebnisse molekularphysikalisch zu deuten
a) Die Abweichungen von den Regeln der klassischen Hydrodynamik
b) Der höhere Ordnungszustand in den Zwischenschichten
c) Das Festigkeitsprofil in der Zwischenschicht
d) Keine einfache Exponential-Funktion

VIII. Der höhere Ordnungszustand in den frei an einer Wand adsorbierten „Grenzschichten“

IX. Die „Zwischenschicht“ und die „Grenzschicht“ im Gleitlager
Zwischen ideal glatten Gleitflächen
1. Bei ruhender Achse
2. Bei sich drehender Achse
3. Der Zeitfaktor des Aufbaues der Schichten

X. Einige Hinweise, wie für Grenzschmierung geeignete Öle beschaffen sein müssen

XI. Zusammenfassung der Arbeit

XII. Schlußbemerkung

I. Einleitung

Viskosität und „Schlüpfrigkeit“

Für die rein mechanische Wirkung der Schmieröle ist außer der *Viskosität* bekanntlich ihre sogenannte *„Schlüpfrigkeit“* wichtig. Die Viskosität beherrscht das Gebiet der auf hydrodynamischer Tragfähigkeit beruhenden *Vollschmierung* und ist nicht nur nach Wesen und Wirkung weitgehend bekannt, sondern auch als *„unabhängige Ölkennzahl“* in absolutem Maß (in Centistokes oder Centipoisen) meßbar.

Ganz anders steht es mit der *„Schlüpfrigkeit“*. Sie wird auch „oiliness“, „onctuosité“, „Schmierwert“, „Schmierergiebigkeit“, „Lubrizität“[1]) etc. genannt, doch sind das nur viele Namen für Eigenschaften, von denen man wohl eine ungefähre Vorstellung, aber keine hinreichende Kenntnis hat, und die man — vor allem — als unabhängige Kennzahl bisher nicht messen konnte. Sie ist aber maßgebend bei der gefährlichen *Grenzreibung*, die — besonders infolge der von ihr durch starken Verschleiß, hohe Instandsetzungskosten und Betriebsunterbrechungen verursachten Schäden — einen bedeutenden Teil des von Vogelpohl[1a]) auf jährlich 4 Milliarden DM in Deutschland geschätzten Gesamtaufwandes für Reibung ausmacht.

Daß die „Schlüpfrigkeit“ noch nicht annähernd so weit erforscht ist wie die immer mit ihr zusammen auftretende Viskosität, rührt z. T. daher, daß man sich auch in der Viskosität lange Zeit nicht genügend auskannte; denn daß die Engler-Grade von den richtigen Viskositätszahlen — je nach deren Höhe — von 0 bis 700% (!) abweichen, wußte man nicht, bis meine „Tabellen zum Englerschen Viskosimeter“[2]) klarlegten und lehrten, die Engler-Grade in Centistokes und Centipoisen umzurechnen.

Zudem hatte Petrow[3]) einen „Gleitungskoeffizienten zwischen Öl und fester Wand“ in seine Formeln für die Reibung geschmierter Maschinenteile aufgenommen und dadurch zu der Annahme verleitet, daß dieser Koeffizient den Reibungswiderstand in Maschinen beeinflusse. Die irrige Unterstellung dieses — in Wahrheit gar nicht eintretenden — Gleitens hatte schlimme Verwirrung[4]) angerichtet und wohl auch dazu beigetragen, daß Klaudy[5]) seine umfangreichen Versuche falsch deutete und „Adhäsionsfaktoren“ einführte, die bei verschiedenen Ölen verschieden hoch und sehr bedeutend sein sollten, aber in Wahrheit auch nicht vorhanden waren. Denn ich konnte nachweisen[6]), daß auch diese Adhäsionsfaktoren fortfallen, wenn man statt der Engler-Grade die absoluten Viskositätszahlen einsetzt. Daraus ergab sich dann noch, daß auch die auf den zahlreichen Ölprobiermaschinen ermittelten Koeffizienten nichts anderes als verzerrte Ausdrücke für die Viskosität geben, diese Maschinen also überflüssig waren[7]). In den drei vom Verf. veranlaßten Vorträgen, die Sommer-

[1]) Über „Lubrizität“ und ihre mathematische Definition vergleiche Umstätter, Kolloid-Z., Bd. **103**, H. 1, 7 (1943).

[1a]) Vogelpohl, Die Reibung ausreichend geschmierter Maschinenteile im Hinblick auf eine rationelle Energiewirtschaft, Stahl und Eisen, **70**, 930 — 36 (1950).

[2]) 1. Aufl. 1906, 3. Aufl. 1930; auch Ubbelohde „Zur Viskosimetrie“, 1. Aufl. 1934, 6. Aufl. 1944; (Leipzig, Stuttgart, Zürich). Die 7. Auflage erscheint demnächst, (Karlsruhe).

[3]) Petrow, N., „Neue Theorie der Reibung“ (Hamburg 1888).

[4]) Vergl. Ubbelohde, „Zur Viskosimetrie“ l.c.

[5]) Die Arbeit Klaudys ist als „Bericht des Schmiermaterialkomitees im Niederösterreichischen Gewerbeverein in Wien“ vom 11. 12. 1899 und in der „Allgemeinen Österreichischen Chemiker- und Techniker-Zeitung“ **16**, Nr. 12 (1898) und **17**, Nr. 11 (1899) veröffentlicht.

[6]) Ubbelohde, „Zur Theorie der Reibung geschmierter Maschinenteile“, Petroleum **7**, 773, 882, 938 (1911 und 1912).

[7]) Ubbelohde, Der Mißerfolg der Ölprobiermaschinen, Abs. III der in Fußnote 6 zitierten Arbeit. Meine damals aufgestellte These, daß nur die Viskosität im Gebiete der Vollschmierung herrscht, ist neuerdings durch Vogelpohl l. c. (vgl. Fußnote 33) nochmals bestätigt worden.

feld, Klaudy und der Verf. im Jahre 1912 in Wien an ein und demselben Tage hielten, wurden diese Irrtümer nochmals dargelegt, wirkten aber trotzdem noch vielfach weiter.

Es gab aber noch andere Hemmungen für die endgültige Lösung dieser Fragen: Bis kurz vor dem zweiten Weltkriege war die so überaus wichtige Viskosität-Temperatur-Funktion der Schmieröle noch zu schwer zugänglich[8]), um die Reibungsvorgänge leicht deuten zu können. Die Viskosität-Druck-Funktion war noch nicht einmal annähernd sicher bekannt; sie wurde es erst vor wenigen Jahren[9]). Und die „Struktur-Viskosität“[10]) steht heute noch gelegentlich in Diskussion.

Aber die langsame Aufklärung über die Viskosität war es nicht einmal allein, welche die „Schlüpfrigkeit“ zu messen erschwerte, sondern vor allem der Umstand, daß bei Grenzreibung diese beiden Schmieröleigenschaften immer gleichzeitig wirken, ohne nebeneinander für sich meßbar zu sein; denn jede bei den zahlreichen dynamischen Grenzreibungs-Untersuchungen aufgestellte Formel enthielt die Viskosität, die sich durch die Reibungswärme und rheologische Einflüsse stark und schwer kontrollierbar verändert und mit den ebenfalls auftretenden Veränderungen der Maschinen-Konstanten die Wirkung ihres Partners (der Schlüpfrigkeit) in jedem bewegten System verschleiert.

Um diese Störungen auszuschalten, habe ich nicht dynamisch, sondern statisch gemessen und gelangte dadurch zu einer Öl-Kennzahl für die Schlüpfrigkeit.

Ich werde versuchen, den komplizierten Inhalt dieser Arbeit möglichst einfach darzustellen, um weiten Kreisen verständlich zu bleiben, muß aber zunächst an einiges über Reibung in Gleitlagern erinnern.

[8]) Leicht zugänglich wurde sie erst durch die Richtungskonstante, die Polhöhe und die „Viskosität-Temperatur-Blätter“, die zu dem Buche von Ubbelohde „Zur Viskosimetrie“ l. c. gehören. Diese und viele andere Fragen dieser Art sind in dem Buche von Göttner, „Über Kennzahlen für das Viskosität-Temperatur-Verhalten von Schmierstoffen“ behandelt. (Leipzig, Stuttgart u. Zürich, 1949).

[9]) Besonders zu nennen sind Arbeiten von Kiesskalt, VDI-Forschungsheft Nr. 291 (1927), sowie vor allem die von W. Fritz und W. Weber, „Messung der Zähigkeit von Flüssigkeiten bei höheren Drucken“, Angew. Chemie, Ausg. B **1947**, 123—127, und Ausg. B **1948**, S. 89—96).

[10]) Umstätter, H., Strukturmechanik S. 33 u. 217 (Dresden und Leipzig 1948).

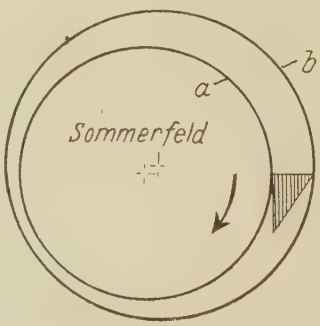
II. Über die Reibung in Gleitlagern

In diesem Abschnitt werden die von Sommerfeld auf Grund der hydrodynamischen Theorie berechneten Reibungskoeffizienten den von Stribeck experimentell gefundenen gegenübergestellt, was zeigt, daß die theoretischen Zahlen in großen Zügen mit den experimentellen zwar im Gebiete der Vollschmierung übereinstimmen, aber ganz und gar nicht bei Grenzschmierung, weil Sommerfeld nur die Viskosität in Rechnung stellte, nicht aber auch die Schlüpfrigkeit, die man damals freilich noch gar nicht beachtete.

Im folgenden wird nur das aus Sommerfelds und Stribecks Arbeiten mitgeteilt, was nötig ist, um unsere Untersuchung zu verstehen, eingehender sind die beiden Arbeiten schon früher[11]) von mir behandelt.

a) Die Hydrodynamische Theorie Sommerfelds

Vor fast 50 Jahren hat A. Sommerfeld[12]) in seiner grundlegenden Ableitung die Schmierwirkung theoretisch als rein hydrodynamischen Vorgang[13]) zwischen zwei ideal glatten Reibungsflächen behandelt; er kam für die Reibungskoeffizienten μ des sich in der Lagerschale drehenden Zapfens zu Formeln, von denen ich eine neben der Abb. 1 nur deshalb angebe, um zu zei-



$$\mu = \eta \cdot \frac{2\pi r U}{\delta P}$$

Öl-Konstante | Maschinenkonstanten

Abb. 1 μ = Reibungskoeffizient U = Geschwindigkeit
η = Viskosität δ = Differenz der Radien
r = Radius des Zapfens P = Druck

[11]) Ubbelohde, „Zur Theorie der Reibung“ l. c. — Die Erscheinungen, die sich aus der Theorie der Reibung ergeben, sind im anschaulichen Sinne nicht leicht zu verstehen, wohl aber lassen sie sich mathematisch beherrschen. Notfalls möge man deshalb die Originalarbeiten und spätere Arbeiten anderer Autoren, die sich mit den gleichen Problemen beschäftigen, heranziehen; für unseren Zweck dürfte das zunächst nicht nötig sein.

[12]) Sommerfeld, Z. Math. u. Phys. **50**, 97 (1904). Abgedruckt auch in Ostwalds Klassikern, **218**, 108 ff. (Leipzig 1927).

[13]) Unter Benutzung des Newtonschen Ansatzes: $\tau = \eta \cdot du/dy$.

gen, daß sie neben mehreren von der Maschine abhängigen Zahlen nur eine einzige Öl-Kennzahl, nämlich die Viskosität η in absolutem Maße enthalten[14]).

Dementsprechend zeichne ich das Geschwindigkeitsprofil in der Ölschicht zwischen Lagerschale und Zapfen nahezu geradlinig in dem kleinen schraffierten Dreieck in Abb. 1.

Die Formeln führten zu den in der oberen Tafel A der Abb. 2 gezeichneten Kurven (Reibungskoeffizienten μ, Geschwindigkeit U, jede Kurve entspricht konstantem Achsdruck, die Viskosität überall gleich groß gesetzt).

Die Rechnung ergab ferner:

1. Der Zapfen liegt nur bei unendlich hoher Geschwindigkeit zentrisch, sonst aber exzentrisch in der Lagerschale, und zwar um so exzentrischer, je höher der Achsdruck und je kleiner die Umlaufgeschwindigkeit — ceteris paribus — ist.
2. Die Exzentrizität hängt außerdem noch von der Viskosität der Lagerfüllung ab; je höher die Viskosität, um so höher ist bei gleich gestaltetem Schmierspalt[15]) die „dynamische Tragfähigkeit" des Öles und um so kleiner die Exzentrizität.

b) Unterschiede zwischen Theorie und Praxis

Sommerfeld selbst sagt, daß seine berechneten Kurven den kurze Zeit vorher von Stribeck[16]) experimentell ermittelten Kurven (vergl. Teil B der Abb. 2) nur ähneln[17]): Die Ähnlichkeit liegt in den vom

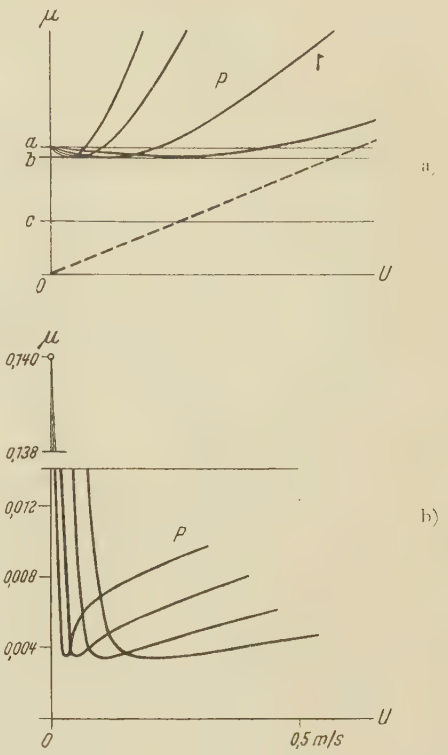


Abb. 2 a) Theorie (Sommerfeld), Flächen ideal glatt, Viskosität überall gleich. b) Praxis (Stribeck), 1. Oberfläche rauh, 2. Viskosität nicht überall gleich a) abhängig von Druck und Temperatur b) erhöht durch Adsorption

tiefsten Punkte nach rechts laufenden Kurvenschwärmen, also bei hoher Geschwindigkeit; denn hier ist die Exzentrizität noch so gering und deshalb die Ölschicht an der engsten Stelle zwischen Zapfen und Lager noch so dick, daß die von der Viskosität η beherrschte Vollschmierung vorliegt. Hier kommt deshalb die — nur die viskosimetrisch gemessene Viskosität η enthaltende — Sommerfeldsche Formel den praktischen Verhältnissen und den Stribeckschen Kurven nahe; sie kommt ihnen freilich nur nahe, weil sie auf der falschen Prämisse beruht, daß die Viskosität η des Öles an allen Stellen des Lagers gleich hoch sei. Aber die Viskosität ist schon infolge Temperaturerhöhung in dem engen Teile des Lagerspiels niedriger als in den weiten Teilen[18]), und da mit der Viskosität auch die

[14]) Unter η wird im folgenden immer die mit Viskosimetern meßbare absolute Viskosität verstanden.

[15]) Das bedeutet: Bei gleichem „Lagerspiel" (Differenz der Durchmesser von Lagerschale und Zapfen). Je weiter das Lagerspiel ist, um so größer ist die Exzentrizität, worauf näher einzugehen unnötig ist, weil unser eigentliches Thema davon kaum berührt wird.

[16]) Stribeck, Z. VDI **46** (1902) und Forschungsarbeiten Heft 7.

Daß Stribeck die Viskosität in Englergraden angibt und sie offenbar auch noch für richtige Viskositätszahlen hält, entspricht dem damaligen Stande der Erkenntnis. Sommerfeld dagegen rechnete mit absoluten Viskositätszahlen, weil er den Newtonschen Ansatz benutzte, dessen Beziehung zu den konventionellen Viskositätszahlen (Englergrade etc.) aber, wie erwähnt, damals noch nicht aufgedeckt war (vergl. Einleitung S. 121).

[17]) Eine auf meine Veranlassung von C. Biel an der T. H. Karlsruhe mit größter Sorgfalt durchgeführte Experimental-Arbeit bestätigt das; sie ergibt auch den von Stribeck gefundenen „Umkehrpunkt" und ist auch sonst in vieler Hinsicht bemerkenswert. C. Biel, Z. VDI. **64**, 447 u. 483 (1920). Sommerfeld hat die Arbeit Biels in der Z. Techn. Phys., 2 (1921) und außerdem gekürzt in „Ostwalds Klassikern", 218, S. 189ff., behandelt.

[18]) Im Bereiche des geringsten Lagerspiels ist das Geschwindigkeitsgefälle innerhalb der Schmierschicht und damit auch die innere Reibungsarbeit, die sich in Wärme umsetzt, am größten. In diesem Bereiche ist auch die Viskosität am niedrigsten, weil die Temperaturerhöhung sie mehr erniedrigt, als die Druckerhöhung sie steigert. Auch rheologische Einflüsse können hier noch die Viskosität verändern; auf sie gehe ich später noch ein.

dynamische Tragfähigkeit sinkt, so liegen in Wirklichkeit die reibenden Flächen im engen Teil einander näher, als es den Sommerfeldschen Formeln entspricht[19]).

Aber alle geschilderten Umstände und und einige andere, die ich übergehe[20]), machen das theoretische Ergebnis rechts vom sogenannten Umkehrpunkt nicht grundsätzlich falsch, solange an der engsten Stelle des Lagerspiels die Ölschicht noch so dick bleibt, daß Vollschmierung herrscht. Das trifft für den nach rechts verlaufenden Kurvenschwarm zu, weshalb hier Theorie und Praxis noch in großen Zügen übereinstimmen, wie die beiden Kurventafeln A und B der Abb. 2 erkennen lassen.

Völlig anders ist das jedoch auf der linken Seite der Kurven (links von ihrem tiefsten, dem sog. „Umkehrpunkt"), also bei langsamer Verschiebung und/oder hohem Achsdruck; denn dort reicht die nur mit der Viskosität η rechnende hydrodynamische Theorie gar nicht mehr aus. Dort steigen die experimentellen Kurven viel höher (200mal höher) als die theoretisch berechneten an, und zwar aus folgenden schon vor 40 Jahren von mir hervorgehobenen Ursachen:

Erstens, weil „*bei sehr dünner Schmierschicht die durch Adhäsion an den festen reibenden Flächen bewirkte Verdichtung des Schmiermittels eine Rolle spielen könnte*"[21]), und zweitens, weil „*keine reine Flüssigkeitsreibung vorhanden ist, sondern wegen der mangelhaften Gleichmäßigkeit der Oberflächen sich Zapfen und Lager zwischendurch berühren, so daß auch die trockene Reibung mitwirkt und den — Gesamt Reibungskoeffizienten im Lager stark erhöht*"[21]); denn die trockene Reibung liegt um Zehner-Potenzen höher als Flüssigkeitsreibung.

Der höchste Reibungskoeffizient liegt an der Spitze der links nach oben strebenden Kurven der Tafel B bei der Geschwindigkeit Null und wird „*Reibungskoeffizient der Ruhe*" genannt; er ist extrapoliert also nicht sicher bestimmt. Der Ausdruck ist ja auch eine contradictio in adjecto, aber bleiben wir bei dieser Bezeichnung.

Aber gerade an diesem Teile befriedigte mich die Sommerfeldsche Theorie auch nicht, weil sie die eben erwähnte Adhäsion und Verdichtung des Schmiermittels an den reibenden Flächen unberücksichtigt ließ und deshalb ergeben mußte, daß bei der Geschwindigkeit Null überhaupt kein Öl mehr an der engsten Stelle zwischen Lagerschale und Zapfen vorhanden bleibt. Das erschien mir unwahrscheinlich und deshalb machte ich gleich nach dem Erscheinen der Sommerfeldschen Arbeit folgende Versuche[22]):

Etwas Quecksilber in einem schwach gekrümmten Uhrglase wurde mit einem zweiten etwas stärker gekrümmten Uhrglase zusammengedrückt. Dabei wich das Quecksilber an der engsten Stelle zwischen den Gläsern vollkommen zurück, so daß sich die Gläser berührten. Nahm man aber statt Quecksilber Öl, so war das Öl selbst unter hohem Druck nicht vollkommen wegzudrücken. Demnach mußte bei der Sommerfeldschen Theorie irgendeine grundlegende Tatsache nicht berücksichtigt worden sein. Das aber ist, wie meine Versuche zeigen werden, die schon erwähnte „*Verdichtung*" an der festen Wand.

Da es sich dabei um Wirkungen handeln konnte, die bei verschiedenen Ölen verschieden stark auftreten, versuchte ich, die Dicke der zwischen zwei Platten verbleibenden Ölschichten — also die „statische Tragfähigkeit" — so zu bestimmen, wie im Kap. IV eingehend beschrieben wird.

Vorher muß aber einiges über spätere Untersuchungen gesagt werden, die die Adsorption, also die Verdichtung an festen Wänden behandeln.

---

[19]) Deshalb ist die Höhe der Temperaturabhängigkeit der Viskosität praktisch so wichtig. Die Richtungskonstante (m) und die Viskositätshöhe (Vp), oder andere Kennzahlen ermöglichen, die Temperaturabhängigkeit zu messen und sind deshalb ein wichtiges und anerkanntes Kriterium für den Wert eines Schmiermittels. — Diese und andere Kennzahlen sind kritisch gewürdigt in dem Buche von G. H. Göttner, „Über Kennzahlen für das Viskosität-Temperatur-Verhalten von Schmierstoffen", (Leipzig 1949). Dieses Buch ist für weitere Arbeiten auf diesem Gebiete unentbehrlich.

[20]) Ich übergehe auch die wertvolle Arbeit von B. Gümbel und E. Everling, „Reibung und Schmierung im Maschinenbau" (Berlin 1925), sowie einige andere, welche die Sommerfeldsche Theorie in einzelnen Punkten ergänzen, da diese Arbeiten die Theorie nicht grundsätzlich ändern.

[21]) Es sei gestattet, auf meinen diesbezüglichen Hinweis in meiner Veröffentlichung „Zur Theorie der Reibung geschmierter Maschinenteile" [Petroleum 7, 773, 882, 938 (1911 u. 1912)] einmal selbst aufmerksam zu machen, weil er bisher zu oft übersehen worden ist, vielleicht weil die Literaturstelle schwer zugänglich ist. Der Hinweis findet sich in der Arbeit unter Abschnitt I, c, 3, a.

[22]) Ubbelohde, „Zur Theorie der Reibung" l. c.

III. Über die Adsorption

In diesem Abschnitt wird zunächst die klassische Darstellung der Adsorption an einer festen Fläche behandelt, aber schon darauf hingewiesen, daß dies nicht immer das richtige Modell für uns ist, da das Schmiermittel zwischen zwei festen Flächen liegt, die entgegengesetzt gerichtete Grenzkräfte-Wirkungen auf das zwischen ihnen befindliche Schmiermittel ausüben.

a) *Die klassische Darstellung der Adsorption an einer festen Wand*

Untersuchungen über Adsorption haben später begonnen als über Reibung: Nachdem ich, wie schon erwähnt, im Jahre 1912 erstmals auf die Verdichtung der Schmiermittel an den festen Flächen aufmerksam gemacht hatte[23]), ist viel über Adsorption der Schmiermittel gearbeitet worden: Im Jahre 1919 haben Kingsbury und Versuche von W. B. und J. K. Hardy[24]) auf die Adsorption hingewiesen. Umfassend behandelte sie dann der Franzose P. Woog im Jahre 1926 in seinem bekannten Buche[25]), und sein Landsmann J. J. Trillat[26]) brachte grundlegende Erkenntnisse darüber. Diese und andere Arbeiten[27]) lehren, daß die konstanten Kraftwirkungen fester Flächen polare und durch Induktion polarisierte Flüssigkeits-Moleküle an die festen Wände ziehen und dort anreichern, wobei sich die adsorbierten Flüssigkeitsmolekeln mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur festen Wand stellen (wie die Borsten einer Bürste). Die so gebildete erste Molekülschicht zieht eine zweite und diese eine dritte usw. an, wobei jeweils die unpolaren bzw. polaren Molekül-Enden aneinandertreten, wie es Abb. 3 andeutet[28]). Solche Adsorptionswirkungen hat J. J. Trillat (l. c.) röntgenoptisch bis in Entfernungen von etwa 1 Mikron von der festen Wand beobachtet[28]).

Da die Schmieröl-Moleküle im Durchschnitt etwa 20 Angström-Einheiten ($20 \cdot 10^{-8}$ cm) lang sind, würde die Strecke von 1 Mikron ($1 \cdot 10^{-4}$ cm) für 500 Molekülängen ausreichen. Daß die Adsorptionswirkungen aber noch weiter reichen können, wird ein von mir noch zu beschreibender Versuch auf Seite 135, Fußnote 56, zeigen.

Der Adsorptionsdruck in der ersten, der festen Fläche unmittelbar anliegenden Schicht dürfte bis zu 10000 Atmosphären[30]) betragen und verleiht dieser Schicht jedenfalls Eigenschaften eines festen Körpers. Auch die nächsten Schichten werden beeinflußt und ihre Viskosität erhöht, wenn auch in schnell abnehmendem Grade; denn die Adsorptionsdrucke nehmen gewiß in einer hohen Potenz[31]) mit der Entfernung von der festen Wand ab, so daß sie im Abstand von 1—2 Mikron (also etwa bei der fünfhundertsten bis tausendsten Molekülänge) schon praktisch unerheblich sind. (Vergl. aber S. 135, Fußnote 56.)

---

[23]) Vergl. Fußnote 21.

[24]) Vergl. A. S. M. E. Report of Sub-Committee on Lubrication, Mech. Eng. **41**, 537 (1919); ferner W. B. und J. K. Hardy, Philos. Mag. **6** Series B 38, S. 32 (1919).

[25]) Woog, P., Contribution à l'étude du graissage, (Paris 1926); ferner: „Einige Eigenschaften der Orientierung der Moleküle und ihre Anwendung auf die Probleme der Schmierung“, Kolloid-Z. **59** (1932).

[26]) Trillat, J. J., Compt. rend. **180**, 1938 (1925) und **182**, 843 (1926); **200**, 1299 (1935); **202**, 2134 (1936). (Vergl. auch Fußnote 49 auf S. 132).

[27]) An weitere umfangreiche Arbeiten über die Sonderverhältnisse in den Grenzschichten möge erinnert werden:

Hardy, W. B., Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. **86**, 634 (1912); **88**, 303 (1913).

Harkins, W. D., J. Am. Chem. Soc. **39**, 354, 541, 586 (1917); **34**, 35 (1921); **51**, 1674 (1929).

Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **39**, 1848 (1917); **40**, 1361 (1918); Angew. Chem. **46**, 719 (1933).

Magnus, Z. anorg. allg. Chem. **155**, 205 (1926). Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 161 (1931).

Dunstan u. Clarke, Chem. and Ind. **45**, 234 u. 690 (1926).

Freundlich, „Kapillarchemie“, 4. Aufl. (Leipzig 1930).

Vollmer, „Kinetik der Phasenbildung“ (Dresden und Leipzig 1930).

[28]) Diese Ordnung gilt freilich vor allem bei Fettsäuren, chlorierten Säuren und Estern. Die Adsorption soll aber auch in der Form erfolgen können, daß polare und unpolare Enden aneinandertreten, z. B. bei gewissen Estern. Übrigens wird die Ordnung der Molekeln mit zunehmender Entfernung von der festen Wand immer schlechter. Vergl. D. E. Pyc in Science of Petroleum, **IV**, 2558 (1937) und besonders G. L. Clark, ibidem S. 2566.

[29]) Auch an die Arbeiten von Clark, Sterref und Lincoln, Ind. Eng. Chem. **28**, 1318 (1936) und Refiner **14**, 512 (1935) sei erinnert, welche die Dicke solcher adsorbierter Schichten mit 9000 bis 10000 Angström-Einheiten angeben.

Ferner bestätigt eine neuere Abhandlung von J. C. Henniker, Rev. modern phys. **21** (1949) die Größenordnung der erwähnten Tiefenwirkung. Die sehr umfassende Arbeit ist auch dadurch bemerkenswert, daß sie unter Heranziehung von sehr viel Literatur die Frage der Adsorption von allen Seiten beleuchtet.

[30]) Diesen Wert habe ich nach den Kapillarkräften geschätzt. Lamb u. Coolidge, Journ. Americ. Soc. **42**, 1146 (1920), geben unter anderem Gesichtspunkte 30000 Atmosphären an.

[31]) Vermutlich mit dem Quadrat der Entfernung, entsprechend dem Coulombschen Gesetz.

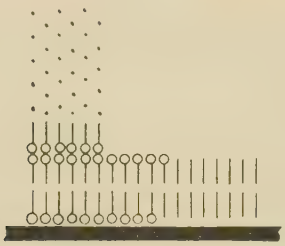


Abb. 3 Klassische Darstellung der Adsorption an einer festen Wand

b) Die besonderen Umstände bei den Schmierölen

So gleichmäßig wie in Abb. 3 können sich die Moleküle nur ordnen, wenn die Flüssigkeit gleichartige adsorbierbare Moleküle und diese auch nur so verdünnt enthält, daß sie, ohne sich gegenseitig zu hindern, der festen Wand zustreben und sich dort (entsprechend dem Adsorptions-Gleichgewicht) ordnen können[32]). Aber so günstig liegt es bei Schmierölen nicht; denn sie enthalten — verteilt in einer großen Menge anderer Kohlenwasserstoffe — ein Gemisch verschiedenartiger polarer und polarisierbarer Moleküle, die auch nicht als Einzelmoleküle, sondern als größere Aggregate auftreten und dadurch die besonderen Wirkungen hervorrufen, die ich im Laufe meiner Untersuchungen feststellte.

c) Die Adsorption zwischen zwei festen Flächen

Noch ein Anderes ist zu berücksichtigen: Wir haben es im geschmierten Maschinenlager nicht mit nur einer festen Wand zu tun, sondern mit zwei Wänden, zwischen denen die Schmierschicht liegt. Die Kraftfelder beider Wände wirken in einander entgegengesetzter Richtung, so daß sich ihre Wirkungen auf die zwischen ihnen liegenden Moleküle teilweise und zwar um so stärker aufheben, je näher sich die Wände kommen. Diese liegen sich bei Grenzreibung an den engsten Stellen im Maschinenlager immer so nahe, daß die aufhebende Wirkung beachtlich wird. Deshalb war es zwar grundsätzlich richtig, Öle zwischen zwei bewegten Flächen von Ölprobiermaschinen unter Grenzreibungsbedingungen zu untersuchen, wie es öfter geschehen ist; aber „unabhängige Öl-Kennzahlen" für die Schlüpfrigkeit ließen sich damit nicht ermitteln[33]), weil die reibenden Maschinenflächen sich während der Prüfung nicht nur stark, sondern auch schwer auswertbar verändern, weil ferner auch die Viskosität — mit allen ihren durch Erwärmung, Druck und rheologische Einflüsse hervorgerufenen Veränderungen — mitwirkt, und weil alle diese Wirkungen nicht hinreichend — weder rechnerisch, noch experimentell — von denen der Schlüpfrigkeit zu trennen sind.

Das war ein weiterer Grund für mich, die Öle nicht unter dynamischen, sondern unter rein statischen Bedingungen zu untersuchen, wo Theorie und Praxis am stärksten voneinander abwichen.

IV. Die Bestimmung der „Dicke-Druck-Funktion"

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie sich die Schichten verhalten, die sich aus zwischen zwei festen Wänden befindlichen Ölen bilden, wenn die Wände ohne seitliche Verschiebung gegeneinander gedrückt werden. Mittels Interferenz-Komparator wird die Dicke-Druck-Funktion der Zwischenschicht bestimmt. Dabei zeigt sich, daß die Schicht unter schwachen Drucken salbenartig, bei stärkeren (2—3 Atm.) aber schon fest wird, und daß sich die Öle in Dicke und Druckfestigkeit der Zwischenschicht stark voneinander unterscheiden.

a) Vorversuche

Da meine auf Seite 124 erwähnten Uhrglasversuche gezeigt hatten, daß Schmieröle nicht nur dynamisch, sondern auch „statisch" tragen können, versuchte ich, die Dicke-Druck-Funktion von Schmierölen zwischen zwei festen Wänden zu bestimmen: Hundert trocken aufeinandergelegte Zinnfolien wurden in einer Hebelpresse belastet und ihre Höhe gemessen (Nullstellung). Dann wurde die wieder entlastete Foliensäule mit Öl berieselt, das dabei zwischen die einzelnen Folien eindrang. Die Foliensäule wurde dann wieder belastet und wieder gemessen, um aus der Differenz beider Messungen die Dicke der 99 Ölschichten zu finden. — Diese primitive

[32]) Die Ordnung der Moleküle wird mit zunehmendem Abstande vom Adsorber unregelmäßiger und erstreckt sich auf längere Strecke als röntgenoptisch verfolgbar (Vergl. hierzu Fußnote 56.)

[33]) So wertvolle sonstige Erkenntnisse für den allgemeinen Maschinenbetrieb sie auch erbrachten.

Eine abschließende Beurteilung der Ergebnisse auf Ölprobiermaschinen bei Vollschmierung enthält die Arbeit von G. Vogelpohl, „Reibungsmessungen auf Prüfmaschinen und ihr Wert zur Beurteilung der Schmierfähigkeit von Ölen", in Erdöl und Kohle, **1949**, S. 551—557. Diese Arbeit ist die systematischste Darstellung dieses schwierigen Gebietes; sie behandelt zwar nur die Vollschmierung, doch läßt sie schließen, daß Ölprobiermaschinen auch im Gebiete der Grenzschmierung keine eindeutigen Öl-Kennzahlen ermitteln lassen.

Apparatur vermittelte keine klaren Einsichten, vor allem weil die „Nullstellung" nicht genau genug war.

Als ich im Jahre 1932 den Versuch mit 10 planparallelen Glasplatten und einem optischen Meßinstrument wiederholte[34]), ergab sich, daß man die trockenen Glasplatten „zusammensprengen"[35]) mußte, um die Nullstellung so genau festzustellen, daß sie der Feinheit der Schichten zwischen den beiden Platten gerecht ist. Aber erst die nachfolgend beschriebene Meßvorrichtung führte zum Ziele.

b) Hauptversuche mit einer neuen Meßvorrichtung

Die Vorrichtung besteht aus zwei „zusammensprengbaren"[35]) Platten, zwischen denen die Zwischenschicht gebildet, belastet und mit einem optischen Apparat gemessen wird, dessen Meßfehler kleiner als $^1/_{100}$ Mikron war. Dazu treten noch eine Presse, in der die Zwischenschicht belastet wurde, und einige weitere Hilfsvorrichtungen.

1. Der optische Meßapparat „Interferenz-Komparator"

Zur Dickenmessung diente ein von der Firma Carl Zeiss in Jena auf meine Anregung für diesen Zweck umgestalteter Interferenz-Komparator, dessen Strahlengang Abb. 4 zeigt:

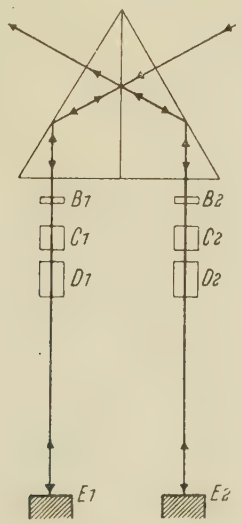


Abb. 4 Strahlengang im Interferenz-Komparator („Inko")

Von einer Spaltblende fällt ein Lichtstrahl senkrecht auf ein in der Mitte geteiltes, dort schwach platiniertes 60°-Prisma, das den Strahl in zwei Teile auflöst, die jeder für sich durch die Keil-Prismen B und C und durch die rechtwinkligen Prismen D zu den Reflektionsebenen E 1 und E 2 gelangen. Hier werden sie reflektiert, nehmen den gleichen Weg zurück und treten schließlich auf der anderen Seite des 60°-Prismas aus. Die Messung geschieht durch Interferenz:

Wenn alle Prismen aus einem optisch einheitlichen Material bestehen und die beiden Reflektions-Ebenen E 1 und E 2 genau ausgerichtet sind, d. h. wenn sie sich in einer zur Grundfläche des Prismas vollkommen parallelen Ebene befinden, so tritt der einfallende Strahl unverändert auf der entgegengesetzten Seite wieder aus. Verkürzt oder verlängert man aber den Strahl, so tritt bei der Vereinigung der beiden Strahlen Interferenz ein, d. h. an Stelle des zu erwartenden Bildes der Spaltblende erscheint eine regelmäßige Folge von hellen und dunklen Streifen, wenn monochromatisches Licht verwendet wird. Bei weißem Licht dagegen erscheinen nur in der Mitte zwei dunkle Streifen (Spektren erster Ordnung). Die rechts und links von diesen liegenden Streifen sind infolge der Vielwelligkeit des weißen Lichtes spektral zerlegt und haben daher farbige Ränder. Die Messung kann aber nur mit weißem Licht erfolgen, da es sonst nicht möglich ist, auf ein- und denselben Streifen mit Hilfe eines ins Blickfeld hineinreflektierten Index-Striches (der auf der feststehenden Reflektionsebene E 2 angebracht ist) einzustellen. Man wählt hierzu immer einen der dunklen Streifen, da diese gut wiederzufinden sind.

Wenn die beiden Reflektions-Ebenen genau horizontiert sind, so liegen in den durch sie entworfenen Bildern des Spaltes die Interferenzen genau übereinander; wird aber eine Reflektions-Ebene um einen geringen Betrag gehoben, so wandern die von der gehobenen Ebene entworfenen Interferenzstreifen in eine andere Lage. Dieses Wandern kompensiert man durch Verschieben der Glaskeile C 1 und C 2; sie sind zu diesem Zwecke auf einem Schlitten angeordnet, der durch eine sehr fein gehende Spindel bewegt werden kann. Auf der Spindel ist eine Trommel angebracht, deren Teilung in 100 Einzelteile bereits metrisch ist; jeder Teilstrich entspricht $1 \cdot 10^{-5}$ cm und ein Nonius erlaubt, die nächste Dezimale (Hundertstel Mikron) zu schätzen, also Strecken von astronomischer Kleinheit — sit venia verbo — zu messen.

Die Dicke des noch zu beschreibenden „Plattensatzes" wird zunächst ohne Ölzwischenschicht gemessen („Nullstellung"); dann wird die Zwischenschicht zwischen den beiden Platten hergestellt, der Plattensatz wieder gemessen und der Dickenunterschied zwischen der zweiten und ersten Messung an der Trommel abgelesen.

Da Temperatur-Änderungen die Justierung des Apparates stören würden, hielten wir den Interferenz-Komparator auf konstanter Temperatur, indem im umgebenden Doppelmantel dauernd Luft von 25° C (bis auf 0,1° C) constant umgewälzt wurde (vergl. Bild Nr. 5). Auch der ummantelte Druckapparat (die Plattenpresse) wurde auf derselben Temperatur gehalten, ebenso möglichst das ganze Zimmer, was freilich nicht immer hinreichend gelang. Alles wurde elektrisch geheizt, wie die Schaltskizze (Abb. 6) zeigt.

2. Die Meßplatten aus Glas und die „*Nullstellung*"

Die beiden planparallelen Glasplatten zeigt Abb. 7 in ungefähr $^1/_2$ natürlicher Größe.

[34]) Unter gütiger Mitwirkung des Herrn Dr. Löwe, Jena.

[35]) Die Erklärung dieser Bezeichnung wird im Unterabschnitt b 2 gegeben werden.

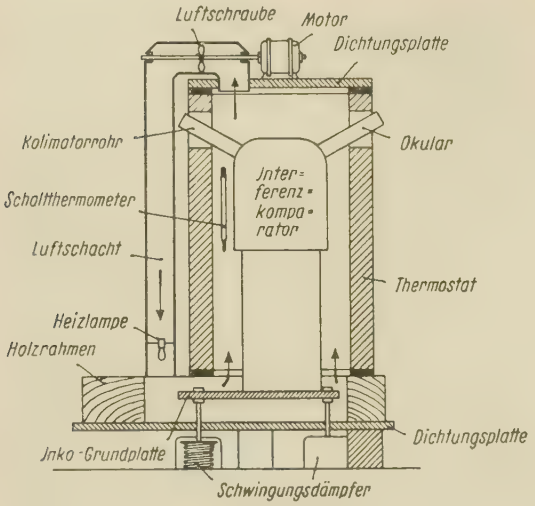


Abb. 5 Einbau in den Thermostaten

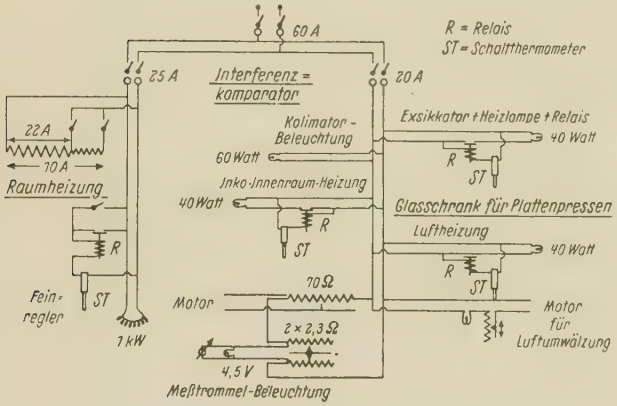


Abb. 6 Schaltskizze der elektrischen Gesamtanlage

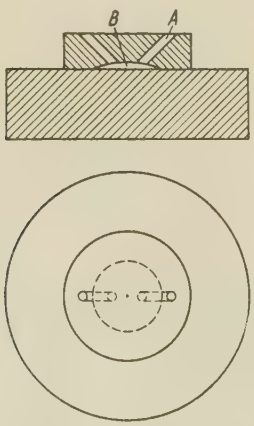


Abb. 7 Die Messplatten

Die obere Platte ist zweimal schräg von oben nach unten bis in die ausgesparte 4 mm tiefe Kugelkalotte durchbohrt.

Beide Platten waren so fein poliert, daß Ungleichmäßigkeiten selbst durch Mikrointerferenz nicht mehr auflösbar sind und ließen sich in so innige Berührung miteinander bringen, daß ein leichter Druck auf die obere Platte die dünne zwischen den Platten befindliche Luftschicht so weit wegdrückt, daß die Platten unter der Wirkung ihrer Grenzkräfte fest aufeinander haften. Das nennt man „*Zusammensprengen*“ oder „*Ansprengen*“.

Um die Platten zusammenzusprengen, müssen sie auf das Peinlichste gesäubert werden: Zu dem Zwecke werden sie mit Leichtbenzin, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff von anhaftendem Öl befreit, wobei man zweckmäßig Verbandwatte verwendet, die um ein Stäbchen gewickelt ist, an dem man anfaßt, um die Watte nicht mit dem Finger berühren zu müssen, da dessen Hautfett sie jedesmal unbrauchbar machen würde. Die Reinigung wird mit immer erneuertem Lösungsmittel so lange wiederholt, bis beim Verdunsten keine Schlieren mehr an der Plattenoberfläche auftreten. Schließlich wird mit Methanol nachgewaschen und mit einem weichen Leinenlappen (der stets an einem staubsicheren Orte aufbewahrt werden muß) vorsichtig abgetrocknet. Auch der Lappen darf nur auf einer Seite mit der Hand berührt werden, damit die Platten nicht durch Hautfett wieder verunreinigt werden. Schließlich werden sie nocheinmal mit Tetrachlorkohlenstoff abgewaschen, weil die Erfahrung lehrte, daß die Platten am schnellsten und vollkommensten ansprengen, wenn sie zuletzt mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen waren.

Man schiebt dann die kleine Platte von der Seite her vorsichtig auf die größere (wobei zwischen den Platten farbige Interferenz-Streifen auftreten) und verschiebt die kleine Platte so lange um den Mittelpunkt der größeren herum, bis die Interferenz-Streifen sehr breit werden. Meistens genügt dann schon ein schwacher Druck an einer Stelle, um die Platte dort anzusprengen. Diese Stelle erkennt man daran, daß das Glas vollkommen homogen ohne die geringste Trübung zwischen den Platten erscheint. Wenn man dann mit einem Tuche kreisförmig von der zusammengesprengten Stelle aus auf der kleinen Platte herumfährt, vergrößert sich die zusammengesprengte Stelle zusehends und erfaßt endlich die ganze Platte; die beiden Platten sitzen dann fest aufeinander. — Das Ansprengen ist schwierig, muß geübt sein und erfordert vor allen Dingen außergewöhnliche Sauberkeit.

Man wird nicht annehmen können, daß nach diesem Ansprengen gar keine Zwischenschicht zwischen den beiden Platten bleibt; vielmehr bleibt eine orientierte, sehr dünne „Ansprengschicht“ zwischen den Platten, aber sie dürfte in der Größenordnung der Tausendstel Mikron liegen. Solche Vorgänge sind übrigens noch nicht hinreichend geklärt und unterliegen noch mancherlei Diskussion.

Beim Zusammensprengen rücken die beiden Platten näher zusammen. Obwohl nämlich die Platten so fein wie oben erwähnt poliert sind, bleiben offenbar doch noch schwache, aber langwellige Unebenheiten zurück, die sich erst beim Ansprengen ausgleichen, wodurch die Platten näher zusammenrücken und unsere Plattensätze 1—2 Zehntel Mikron dünner wurden.

Die im Interferenz-Komparator gemessene Dicke des zusammengesprengten Plattensatzes ergab die „*Nullstellung*“ für unsere Messungen.

3. Das Einbringen des Öles und die Belastung

Das Öl wurde durch eine der Durchbohrungen A in den Hohlraum B eingefüllt. Dabei dringt es nicht etwa von selbst zwischen die angesprengten Platten; erst wenn man ein auf etwa 70° C erwärmtes Glasplättchen auf die obere Platte legt, wodurch sie sich etwas aufwölbt und (mit leisem Knacken) von der unteren Platte abgesprungen ist, strömt Öl sofort zwischen die Meßplatten.

Der so beschickte Plattensatz wurde dann in einem temperierten Exsikkator viele Stunden (bei sehr viskosem Öl tagelang) belassen, wobei noch ein Teil des Öles aus dem Hohlraum B zwischen den beiden Platten hindurchfloß, so daß die Platten so viel aktive Teile aus dem Öle an sich ziehen konnten, daß sich das Gleichgewicht zwischen der Schichtdicke und dem nur kleinen Drucke ($^1/_{1000}$ Atm.) der oberen Platte einstellte[36]).

Der Plattensatz wurde dann in der „Plattenpresse“ und bei 25° C so lange unter Druck gehalten, bis sich das Dicke-Druck-Gleichgewicht eingestellt hatte, was durch eine zweite Belastung festgestellt werden konnte[36a]).

Dann wurden die Platten schnell in den Interferenz-Komparator übergeführt. Dabei entstanden aber Temperaturunterschiede[37]), die sich nach etwa 15 Minuten ausglichen, so daß man erst dann ablesen durfte und aus der Zunahme der Dicke des Plattensatzes gegenüber der Nullstellung die Dicke der aus dem Öl gebildeten Zwischenschicht finden konnte.

4. Die Meßplatten aus Metall

Außer Glasplatten verwendeten wir auch Metallplatten, die sich aber in trockenem Zustande nicht einwandfrei „zusammensprengen“ ließen.

[36]) Manche Öle enthalten nur sehr geringe Mengen (vielleicht kaum 1%) aktive Molekeln. Deshalb ist es notwendig, den Platten soviel Öl zu bieten, daß sie sich mit aktiven Stoffen sättigen können. Die später auf S. 133 behandelte Strukturbildung dürfte die Einstellung des Gleichgewichtes bei der oben erwähnten Arbeitsweise unter Umständen zu sehr verzögern können. Man kann aber genügende Mengen aktiver Stoffe heranführen, wenn man die obere Platte mit ihrer Unterseite längere Zeit in Öl eintauchen läßt und außerdem auf die untere Platte auch Öl bringt, die obere Platte mit der daran hängengebliebenen Ölmenge auf die untere Platte setzt und dann langsam belastet.

Die Geschwindigkeit der Drucksteigerung ist in solchen Fällen nicht ohne Einfluß auf die endliche Schichtdicke, weil durch zu schnelle Drucksteigerung verfilzungsfähige Aggregate mit den abgedrückten Stoffen fortgeschwemmt werden könnten. Hier gelten vielleicht dieselben Überlegungen, wie ich sie für die Geschwindigkeit des Unterdruckgehens der hydraulischen Pressen für die Gewinnung von Öl aus Ölsaat angestellt habe (vergl. hierüber Ubbelohdes Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, Bd. I, in Kapitel „Offene Pressen“ (Leipzig, 1. Aufl. 1908, II. Aufl. 1929).

[36a]) Vergleiche über die Druckwirkung auch Seite 134.

[37]) Die Körperwärme des die Platten einlegenden Experimentators und nicht hinlänglich ausgeglichene Raumtemperatur waren wohl die Ursache.

Es trat leicht „Kaltschweißung“ ein[38]) und verdarb durch Materialbruch die Politur. Deshalb wurden die Platten in der Regel nicht zusammengesprengt, wodurch freilich die Nullstellung zu hoch, die Dicke der Zwischenschicht also zu klein bestimmt wurde. Sonst aber ergaben sich bei Metallplatten (auch bei einem Satz aus einer Metall- und einer Glasplatte oder einer Quarzplatte) Kurven, die ebenso geschwungen waren wie bei Glasplatten[39]). Falls also Metallplatten stärker oder schwächer als Glasplatten wirken sollten (was aus mancherlei Gründen möglich ist), so würden mit Glasplatten zwar nicht die absoluten Dicken der Zwischenschichten gemessen, aber doch charakteristische Unterschiede zwischen verschiedenen Ölen erkennbar werden.

Auch chemische Wechselwirkungen zwischen Metallplatten und Ölen und chemisch verankerte Grenzschichten können von Einfluß auf die absolute Dicke der Zwischenschicht sein, was noch zu untersuchen wäre.

V. Die Meß-Ergebnisse

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß die Schicht zwischen den beiden Meßplatten mit steigendem Druck dünner und bei fallendem Druck von selbst wieder dicker wird, so daß sie sich ähnlich wie ein Schwamm verhält. Ferner wird gezeigt, daß bei steigenden Drucken diese Zwischenschichten erst salbenartig und dann fest werden, und daß Schmieröle verschiedener Art sich in der Dicke der Zwischenschichten stark voneinander unterscheiden.

a) Dicke-Druck-Funktion

Die Dicke-Druck-Funktion der Zwischenschicht wurde bei zahlreichen Ölen bestimmt, wobei die Dicke zunächst bei dem niedrigsten Druck und danach mit derselben Füllung bei immer höheren Druckstufen gemessen wurde.

Die so gefundene Dicke-Druck-Funktion zweier Straight-Run-Öle zeigt Abb. 8

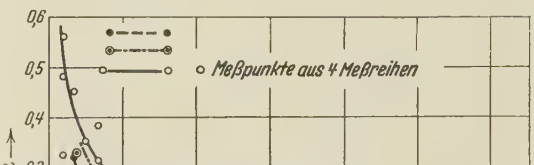


Abb. 8 Dicke-Druck-Funktion bei zwei Straight-Run-Ölen

[38]) Ob man das durch metallurgische oder chemische Behandlung (mittels Phosphaten, Chloriden, Sulfiden etc.) verhindern kann, wäre noch zu prüfen.

[39]) Drei gläserne Plattensätze wurden verwendet; sie ergaben durchaus übereinstimmende Dicke-Druck-Funktionen.

(Druck in Atmosphären, Schichtdicke in Mikron). Mit steigendem Druck nimmt die Schichtdicke anfangs stark, später langsamer ab. Aber schon von wenigen Atmosphären an verlaufen die Kurven bei den meisten Ölen parallel zur Abszisse; die Schichten werden also, sobald sie nur noch einige Zehntel Mikron dick sind, unter weiter gesteigertem Druck auch nach Tagen nicht mehr merklich dünner und verhalten sich wie feste Körper. Die beiden Platten sind dann nur noch unter großem Kraftaufwand parallel zueinander verschiebbar.

Diese Erscheinung glich also der beim „Ansprengen“ der gereinigten Platten beobachteten (vergl. Kapitel IV, b 2), so als ob die Kraftwirkungen der festen Flächen durch die Zwischenschicht hindurch in Verbindung getreten wären, *Ölbestandteile also die „Ansprengschicht“ gebildet hätten;* sie hatten es in der Tat! Das ging daraus hervor, daß der Plattensatz mit festgewordenen Zwischenschichten dünner als der ohne Zwischenschicht nicht angesprengte Plattensatz (vergl. S. 128) war. (Dies ist eine Feststellung, die Hinweise auf die später zu erörternde Orientierung in der Zwischenschicht gibt).

Unsere Vorrichtung erlaubte nur, Drucke bis 8 Atm. anzuwenden; wenn aber Adsorptionsdrucke Zehntausend Atm. betragen[40]) und beim Ansprengen geradezu Verschweißungen eintreten, so ist es nicht wahrscheinlich, daß bei 100 Atm. und mehr, wie sie im Maschinenlager vorkommen, die Schicht noch wesentlich dünner wird.

Mit fallendem Druck nähern sich die Kurven so langsam der Ordinate, daß sie diese erst weit oberhalb unserer Kurvenblätter berühren würden. Lastete nur die obere Platte des Glassatzes auf der Zwischenschicht (was einem Drucke von etwa $^1/_{1000}$ Atm. entsprach), so wurden Schichtdicken bis 2 Mikron beobachtet[41]); das entspricht etwa 500 Molekül-Längen an jeder der beiden Platten.

Wichtig ist noch folgendes: Wenn die belastet gewesenen Platten wieder entlastet werden, so saugen die unter Druck gebildeten salbenartigen Schichten allmählich wieder Ölteile an (aus dem Hohlraume B in der oberen Platte (Abb. 7) und aus dem seitlich zwischen den beiden Platten vorher herausgelaufenen bzw. herausgepreßten Öle). Die Schicht wurde dadurch dicker und stellte auf diese Weise das einem niedrigeren Drucke entsprechende Gleichgewicht selbständig her. Freilich dauert das bei diesem Übergange von höheren zu niedrigeren Drucken viel länger als umgekehrt. Dieses Wiederansaugen wurde jedoch nicht beobachtet, wenn die Zwischenschicht fest geworden war. Doch wurden diese Vorgänge noch nicht so eingehend untersucht, um darüber abschließend urteilen zu können (vergl. hierüber auch Kap. VI).

b) Unterschiedliche Schichtdicken bei verschiedenen Ölen

Bei allen untersuchten Schmierölen verliefen die Dicke-Druck-Funktionen zwar ähnlich wie bei den Straight-Run-Ölen (Abb. 8), jedoch war die Höhenlage der Kurven, also die Dicke der Zwischenschichten und der Druck, bei dem die Schichten fest wurden („Umwandlungsdruck“), verschieden:

Ein aus dem Handel bezogenes „Einfahr-Öl“ zeigte sehr gute Druckfestigkeit; schon von sehr niedrigem Drucke an blieb die Schichtdicke unverändert 0,2 Mikron dick (Abb. 9).

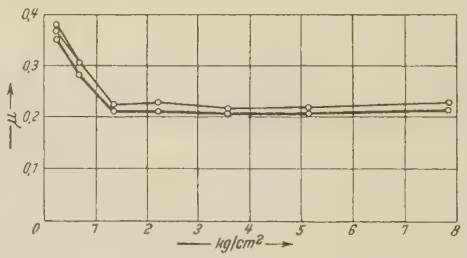


Abb. 9 Einfahr-Öl

Mehrere synthetische Öle, die in meinem Institut (Techn.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule Berlin) aus Chlor-Gatsch bzw. aus Spaltparaffin — mit der Absicht, sperrige, zur Bildung großer Molekül-Aggregate geeignete Moleküle zu bauen — hergestellt worden waren, zeigten auch gute Druckfestigkeit.

Dagegen fielen die Kurven bei zwei vollsynthetisch hergestellten Ölen des Handels bei höheren Drucken noch stark ab, waren also unbefriedigend. Bei diesen Ölen handelte es sich freilich um erste, vor mehr als 17 Jahren vollsynthetisch hergestellte Öle.

[40]) Vergl. Fußnote 30 auf S. 125.

[41]) Die Wandwirkungen erstrecken sich jedoch erheblich weiter als 2 Mikron, wenn die adsorbierte Schicht unter gar keinem Druck steht, und wenn nur eine feste Wand praktisch zur Wirkung kommt. Das zeigt der auf Seite 135, Fußnote 56, beschriebene Versuch.

Auch Oleinalkohol (unvermischt) zeigte eine gut verlaufende Kurve — und schon von sehr niedrigem Drucke an — gute Druckfestigkeit (Abb. 10).

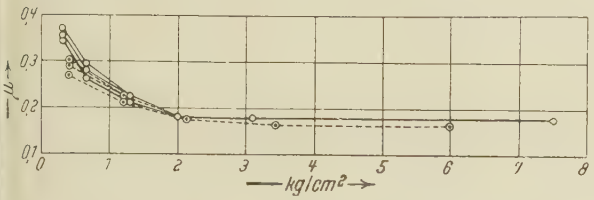


Abb. 10 Dicke-Druck-Funktion bei Oleinalkohol

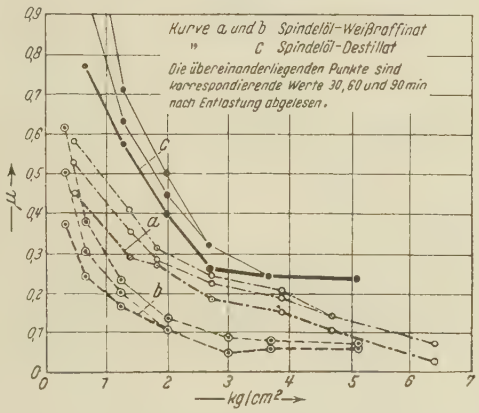


Abb. 11 Dicke-Druck-Funktion bei Weißölen

Abb. 11 zeigte Untersuchungen an Weißölen: An ihnen fällt zunächst auf, daß die Weißöle a und b bedeutend dünnere Schichten als alle anderen Öle bilden, und daß diese Schichten auch bis zu unseren höchsten Drucken immer noch dünner werden. Das dürfte daher rühren, daß Weißöle so stark raffiniert sind, daß sie weitgehend der polaren und polarisierbaren und größere Aggregate bildenden Bestandteile beraubt werden[42]). Daß dies die Ursache ist, geht daraus hervor, daß das noch nicht raffinierte Spindelöl-Destillat, aus dem wir eines der beiden Weißöle selbst hergestellt hatten, ebenso dicke Schichten bildete wie normale Schmieröle; denn die Kurve c des nichtraffinierten Spindelöl-Destillates liegt überall bedeutend höher als die Kurve des aus ihm hergestellten Weißöles und sinkt auch bei zunehmendem Drucke nicht mehr.

Abb. 11 zeigt aber noch etwas anderes: Bei allen drei Kurven a, b und c sieht man drei Bestimmungspunkte übereinander; das sind korrespondierende Werte, die 30, 60 und 90 Minuten nach Aufheben des Druckes abgelesen wurden. Während dieser Zeitspannen hatten die unter dem vorher angewendeten höheren Drucke entstandenen dünnen Schichten wieder Ölanteile angesaugt, die vorher seitwärts herausgelaufen oder herausgedrückt waren. Die Schichten waren also auf dem Wege, das einem niedrigeren Drucke entsprechende Dicke - Druck - Gleichgewicht selbständig einzustellen[43]).

Die durch Raffinieren aus dem Spindelöl hergestellten Weißöle (Abb. 11) zeigten dieses Ansaugen über den ganzen Druckbereich, das unraffinierte Spindelöl dagegen nur bei niedrigen Drucken. Die Weißöle bildeten auch bei den höchsten angewendeten Drucken keine Zwischenschicht vom Charakter fester Körper, so daß die Platten leicht gegeneinander verschiebbar blieben. Das unraffinierte Öl bildete dagegen bei hohem Druck die feste Zwischenschicht[44]).

Übrigens saugten die bei niederen Drukken gebildeten Zwischenschichten aller anderen Schmieröle auch wieder Ölanteile an, sobald die Platten entlastet waren. Diese Erscheinung wird in Kap. VII erklärt werden.

c) Vergleichung der Dicke der fest gewordenen Zwischenschichten vieler Öle mit einem abgekürzten Meßverfahren

Viele Öle des Handels wurden noch untersucht, jedoch zwecks Zeitersparnis nur bei drei Drucken, von denen die beiden höheren schon feste Zwischenschichten zu erzeugen pflegten.

Diese Versuche bestätigen die *wichtige — ja ausschlaggebende — Erkenntnis, daß sich Öle in der Dicke der Zwischenschichten, also in ihrer statischen Tragfähigkeit, außerordentlich stark voneinander unterscheiden.* Abb. 12 zeigt dies an 17 Ölen: Bei dem Öle Nr. 16 ist unter einem Drucke von 7,5 Atm. die Schicht nur 0,11 Mikron dick, bei dem Öle Nr. 8 jedoch 2,5mal dicker und bei dem Öl Nr. 1 sogar 3mal dicker als bei dem Öle Nr. 16. Die übrigen 14 Öle ergaben

[42]) Daher kommt es wohl auch, daß Weißöle bei der Schmierung unter Grenzreibungsbedingungen versagen.

[43]) Durch dieses Wiederansaugen ist schon die erste Ablesung bei niederen Drucken etwas verfälscht; die Schichten sind also dort etwas zu dick bestimmt worden, wobei die Zunahme auch viskositätsbedingt zu sein scheint.

[44]) Im Laufe von Tagen und Wochen bildeten sich in den Weißölen adsorbierbare Moleküle neu. Deshalb lag, wenn man Weißöl nach einiger Zeit nochmals untersuchte, die Dicke-Druck-Kurve höher als vorher. Auch andere Mineralöle verändern sich in ähnlicher Weise und werden dadurch für manche Zwecke allmählich besser.

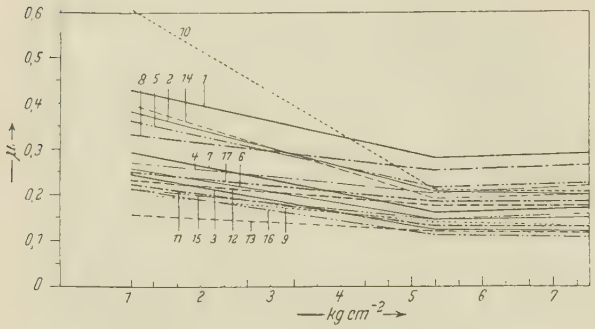


Abb. 12 17 Schmieröle des Handels

Schichtdicken, die zwischen diesen Extremen liegen. Elf andere Öle zeigten bei 7,5 Atm. noch keine ganz gleichdick bleibenden Schichten (wenn sie auch nicht so dünn wurden wie bei Weißöl), aber leider erlaubten unsere Einrichtungen nicht, noch höhere Drucke anzuwenden, was nachzuholen wäre.

Daß unser Öl Nr. 1 eine dreimal dickere Zwischenschicht als Öl Nr. 16 bildet, bedeutet — trivial ausgedrückt —, daß Öl Nr. 1 bei ruhender Maschine zwischen Zapfen und Lagerschale unter Umständen eine dreimal stärkere Schutzschicht bilden kann. Aber unter dem Gesichtspunkte, daß Grenzflächenkräfte in einer hohen Potenz mit der Entfernung von der festen Wand abnehmen, gewinnt das Verhältnis 3:1 eine viel höhere Bedeutung und muß als ungeheuer groß bezeichnet werden. Deshalb muß auch hervorgehoben werden, *daß die Öle Nr. 1 und 8, welche die bei weitem dicksten Zwischenschichten bildeten, pennsylvanische Öle sind*[45]; denn dieser Befund erklärt die bekannte, aber vordem nicht erklärbare Tatsache, daß sich pennsylvanische Öle im Gebiete der Grenzreibung besonders gut bewähren, und zeugt gleichzeitig für den *Wert des neuen Meßverfahrens.*

VI. Eine „Neue Öl-Kennzahl“.

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß die „Dicke-Druck-Funktion“ zu einer neuen Öl-Kennzahl führt, die es ermöglicht, Öle für die Grenzreibung (Grenzschmierung) in ähnlichem Umfange zu bewerten, wie es die Viskosität η für die Flüssigkeitsreibung (Vollschmierung) tut.

Bei allen untersuchten Ölen wurde spezifisches Gewicht und Lichtbrechung bestimmt, bei mehreren Ölen auch das Molekulargewicht und der Anilinpunkt, bei einigen noch der Prozentgehalt an Paraffinen, Naphthenen und Aromaten, ferner Verseifungszahl, Konradson-Test und Flammpunkt[46]). Auch Richtungskonstante („Steilheit“) (m) und Polhöhe (Vp)[47]) (also die Viskosität-Temperatur-Funktion) wurden festgestellt. Aber ein zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen diesen Kennzahlen und der Dicke-Druck-Funktion war nicht feststellbar[48]). Ebenso ist es bei Grenzflächenspannung[49]), Dipolmoment[50]) und Adsorptionswärme.

Da also die Dicke-Druck-Kurve nicht aus den üblichen Kennzahlen errechnet werden kann, muß sie experimentell bestimmt werden. Aber statt die ganze Kurve aufzunehmen, genügt es vielleicht, die Dicke bei nur einem einzigen Drucke zu bestimmen, den man konventionell festsetzen könnte, und zwar innerhalb des Druckbereiches, in dem die Kurven hinreichend parallel zur Abszisse verlaufen, die Zwischenschichten also fest und bei weiterer Drucksteigerung nicht mehr merklich dünner werden.

Bei so festgesetztem Drucke ergibt die Schichtdicke die

„Neue Öl-Kennzahl“

in einer einzigen Zahl des absoluten Maß-Systems (C. G. S.-System). Sie ist das Maß für die statische Tragfähigkeit der Öle, dürfte aber auch für bewegte Systeme wichtig sein.

[45]) Daß unter den untersuchten Ölen Mischungen mit „additives“, „agents d'addition“, „dopes“ und auch neuere Stoffe, wie Silikone, fehlen, kommt daher, daß diese Arbeit schon vor 17 Jahren begonnen und vor 13 Jahren gewaltsam unterbrochen worden ist (vergl. Schlußbemerkung S. 140) und diese Zusatzstoffe erst später auftauchten.

[46]) Diese Kennzahlen wurden zu Beginn der Arbeit bestimmt. Die späteren Ergebnisse hätten dazu veranlassen können, die Watermann-Analyse (vergl. Gg. R. Schultze, „Öl und Kohle“ **3,7** 617—628 [1941]) heranzuziehen. Das war aber wegen der in der Schlußbemerkung S. 140 erwähnten Unterbrechung der Arbeit nicht möglich. Die Auswahl der Kennzahlen hing damit zusammen, daß man ein Standardöl (Vergleichsöl) schaffen wollte, was aber nicht gelang, weil die dazu ausersehenen Weißöle mit der Zeit aktive Teile neu bildeten. Eine sich nicht verändernde, als Standard verwendbare Flüssigkeit zu finden, wäre wünschenswert.

[47]) Über (m) und (Vp) vergl. Ubbelohde, „Zur Viskosimetrie“ l. c.

[48]) Auf Grund anderer Erwägungen könnte man annehmen, daß Öle mit einer starken Viskosität-Temperatur-Funktion eine hohe Viskosität-Druck-Funktion besitzen, und daß diese nicht ohne Einfluß auf die Dicke-Druck-Funktion ist.

[49]) Über Grenzflächenspannung und damit Zusammenhängendes hat J. J. Trillat einen fesselnden Vortrag gehalten, der im Bulletin der Association Française des Techniciens du Pétrole, Paris, im Juni 1948 erschienen ist.

[50]) Vergl. E. H. Kadmer, „Schmierstoffe und Maschinenschmierung“ (Berlin 1940).

Bevor wir letztere behandeln, wollen wir eine Erklärung dafür suchen, daß diese „Neue Öl-Kennzahl" Eigenschaften der Schmieröle enthüllt, die in Widerspruch zu der klassischen Hydrodynamik stehen.

VII. Ein Versuch, die Meßergebnisse molekularphysikalisch zu deuten.

In diesem Abschnitt wird die mit den geläufigen Vorstellungen der klassischen Hydromechanik nicht vereinbare Erscheinung behandelt, daß sich aus formunbeständigen Ölen zwischen den beiden zusammengedrückten Platten bei niederen Drucken schwammartige und bei höheren Drucken quasi feste, formbeständige Schichten bilden, die bei verschiedenen Ölen verschieden dick sind.

Manche unserer experimentellen Feststellungen sind überraschend und mit den geläufigen Vorstellungen der klassischen Hydromechanik nicht vereinbar:

a) Abweichungen von der klassischen Hydromechanik

In unserer Vorrichtung zur Bestimmung der Dicke-Druck-Funktion liegt die adsorbierte Masse zwischen zwei gleichartigen festen Wänden, die auf die „Zwischenschicht" gleich starke, aber einander entgegengesetzt gerichtete Kraftwirkungen ausüben. Wäre nun der Adsorptionsvorgang so stilvoll, wie er üblicherweise durch Abb. 3 dargestellt wird, so müßten die in der Mittelebene zwischen den beiden Platten liegenden Moleküle unter den gleich starken, aber einander entgegengesetzt gerichteten Kräften polar unorientiert sein und unter dem die Platten gegeneinander drückenden mechanischen Druck nach beiden Seiten abfließen[51]). Dadurch würden sich die beiden Platten nähern. Die nunmehr neue Mittelschicht müßte dann ebenfalls abfließen usf., bis die Platten sich schließlich sehr nahe kämen.

Das geschieht aber nicht; vielmehr bildet sich — gegen alle Regeln der klassischen Hydrodynamik — bereits unter mechanischem Druck von wenigen Atmosphären (mindestens 2—3 Atmosphären) eine Schicht, die nicht wie jede normale Flüssigkeit raumbeständig und dem kleinsten Drucke gegenüber form*un*beständig, sondern hinlänglich raum- *und* formbeständig, quasi fest ist.

[51]) Wenn Flüssigkeitsteilchen an den Enden der Platten heraustreten, wäre freilich Arbeit gegen die Anziehungskräfte der Plattenränder zu leisten, da die Teilchen dann nicht mehr auf Äquipotentialebene verschoben werden.

Bei niedrigeren mechanischen Drucken[51a]) weicht die Schicht zwischen den beiden Platten ebenfalls von den Bedingungen der Hydrodynamik ab; denn sie ändert ihre Form nicht unter jedem noch so kleinen Drucke, wie es einer idealen Flüssigkeit zukäme, sondern nur unter Drucken, die je nach der Dicke der Schicht verschieden hoch sind. In diesem niedrigeren Druckbereiche wird die Schicht zwischen den beiden Platten unter steigendem äußeren Drucke — Flüssigkeit abgebend — dünner und unter fallendem Drucke — Flüssigkeit aufnehmend — wieder dicker; sie wirkt also ähnlich wie ein Schwamm.

Sowohl die schwammartig wirkenden als auch die festen Zwischenschichten sind unter gleichen mechanischen Drucken bei verschiedenen Ölen verschieden dick, wofür die Dicke-Druck-Kurve bzw. die „Neue Öl-Kennzahl" der analytische Ausdruck ist.

b) Höherer Ordnungszustand in den Zwischenschichten

Erklärbar wird dieses Verhalten, wenn man annimmt, daß in den Ölen bestimmte höhere Ordnungszustände vorliegen bzw. sich bei Einwirkung der Grenzflächenkräfte ausbilden oder verstärken, die als „Struktur der Flüssigkeit" angesprochen werden können. Dabei ist an „cybotaktische Zustände"[52]) oder an Mizellar-Strukturen zu denken.

An cybotaktische Zustände zu denken, liegt nicht fern, wenn man sich erinnert, daß Schmieröle schon bei den üblichen kryoskopischen oder ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen eine deutliche Assoziation erkennen lassen[53]).

An Mizellar-Strukturen kann man denken, wenn im Öl hochpolymere bzw. kolloide Stoffe vorhanden sind. Gewisse „ad-

[51a]) Unter mechanischen Drucken wird der äußere Druck verstanden, mit dem die Platten gegeneinander gedrückt werden, im Gegensatz zu dem Drucke, den die Grenzkräfte der beiden festen Platten auf die zwischen ihnen liegende Schicht ausüben, worüber im folgenden Abschnitt c noch einiges gesagt wird.

[52]) Die Annahme eines cybotaktischen Zustandes würde im Einklang mit Arbeiten von G. W. Stewart stehen, Chem. Rev. **6**, 483 (1929); Rev. Modern Physics **2**, 116 (1930); Indian J. Physics **7**, 603 (1933); Kolloid-Z. **41**, 130 (1934) und anderer Autoren: z. B. G. L. Clark und Mitarbeiter. J. Amer. chem. Soc. **57**, 330 (1935); Y. R. Katz, Z. Angew. Chemie **41**, 329 (1928); C. Revest, Rev. gen. sci. **39**, 663 (1928).

[53]) Der cybotaktische Zustand erreicht nicht ganz den Ordnungsgrad einer Mizellar-Struktur, für die bereits das Auftreten deutlicher Röntgen-Interferenzen gefordert werden darf, wie sie bei Schmierölen als Folge einer Strömungsanisotropie vorkommen.

ditives" enthalten Bestandteile, die Mizellen bilden und — den Ölen zugemischt — Strukturviskositätseffekte hervorrufen bzw. steigern können.

Man muß sich also durchaus frei machen von der Vorstellung, es handle sich bei den Zwischenschichten um klar geordnete Adsorptionsschichten von molekularen Dimensionen (also von etwa $20 \cdot 10^{-8}$ cm) und um klar ausgebildete Gleit-Ebenen zwischen den Molekülschichten wie in Abb. 3; vielmehr hat man es zweifellos mit größeren und ungleichmäßig geformten Molekül-*Aggregaten* zu tun, die gegen ihre Zerstörung — ja, auch schon gegen ihre Formänderung — Widerstand leisten.

Molekül-Aggregate sind es deshalb, die den Charakter unserer Zwischenschichten bestimmen, wobei freilich — unter dem Einflusse der Grenzkräfte der beiden Platten — Art, Zahl und Anordnung der Einzelmoleküle in den Aggregaten gewandelt und Induktionsvorgänge zwischen den Aggregaten zur Wirkung gekommen sein können.

Nimmt man dann noch an, daß die Aggregate eine Zehner-Potenz (oder mehr) größer als die Molekülläugen sind, so hat man es mit Schichtdicken von $20 \cdot 10^{-7}$ cm bis $20 \cdot 10^{-6}$ cm zu tun, die schon in der Größenordnung der von uns gemessenen Plattenabstände liegen. Da für die cybotaktische Ordnung ohnehin schon angenommen wird, daß sie sich über ein Gebiet von 100 (ja sogar 1000) Einzelmoleküle erstrecken könne, so stimmt das bestens mit den Dicken unserer Zwischenschichten überein.

Daß sich unter diesen Umständen zusammenhängende, verfilzte, kristalline Knüpfstellen zwischen den benachbarten Aggregaten, aber keine klaren Gleitebenen aufweisende netz-, zellen- oder schwammartige Gerüste bilden können, die von einer Wand bis zur anderen reichen und deren Bestandteile an weiträumigen dynamischen Bewegungen gehindert sind, so daß sie wie einheitliche zusammenhängende Körper wirken, ist denkbar.

Ebenso ist es begreiflich, daß solche zwischen den Platten eingeklemmten Gerüste imstande sind, unter zunehmendem Drucke Solvathüllen bildende und/oder adsorptionsaktiv schwächere Stoffe — in einer ihrer Aktivität entsprechenden Reihenfolge — abzugeben und unter sinkendem Drucke im dynamischen Gleichgewichte wieder aufzunehmen. Denn wenn durch Druck auf das Gerüst Stoffe, die sich zwischen den Aggregaten oder in diesen selbst befinden, abwandern und sich dadurch die strukturgegebenen Dimensionen und Formen ändern, so handelt es sich ja um erzwungene thermodynamische Änderung in den Wirkungsfeldern, die sich von selbst wieder aufheben muß, sobald der Zwang (also der Druck) aufhört. Der Druck hält also einem „Solvationsdruck" — wie ich ihn nennen möchte — die Waage. Darum wirken diese halbfesten Schichten wie Schwämme, und das erklärt auch zwanglos unsere auf Seite 131 beschriebene Beobachtung, daß die Zwischenschichten nach Druckminderung wieder dicker werden[54]).

c) *Das Festigkeitsprofil in der Zwischenschicht*

Man muß nun aber nicht annehmen, daß nur der mechanische Druck, mit dem wir die beiden festen Platten gegeneinander drückten, wirkt; vielmehr kommen auch die Kräfte zur Geltung, welche die beiden festen Flächen nicht nur auf die Bestandteile der Zwischenschicht, sondern auch — durch die Zwischenschicht hindurch — aufeinander ausüben.

Wenn unter mechanischem Druck die Wände näher aneinanderrücken, so wachsen laufend die Kräfte, welche die beiden Wände durch die Zwischenschicht hindurch aufeinander ausüben, und beide zusammen überwinden den Solvationsdruck oder den Adsorptionsdruck. Diese Kräfte wachsen stärker als der Abstand der Wände abnimmt und bringen schließlich die Wände durch die Zwischenschicht hindurch zum Ansprengen[55]). In welchem Verhältnis jeweils diese

[54]) Ob hierbei neben der Solvation und/oder der Adsorption auch noch mitwirkt, daß die vordem durch Druck hervorgerufene elastische Deformierung der Gerüste und/oder erzwungener Platz- oder Richtungswechsel von Bestandteilen der Zwischenschicht aufgehoben werden, bleibe dahingestellt. Bei Oleinalkohol kann das (übrigens nur sehr schwache) Dickerwerden keineswegs durch Solvation erklärt werden, wenn der Alkohol rein war, was aber nicht geprüft worden ist.

In diesem Zusammenhange möchte ich auch nochmals, auf den zweiten Absatz der Fußnote 36 (Seite 129) hinweisend, erwähnen, daß auch in den Ölpressen die ausgepreßten Ölkuchen wieder Öl aufsaugen, wenn der Druck aufgehoben oder gemildert wird. Hier handelt es sich zweifellos um eine Wirkung der aufgehobenen Deformationen der Preßrückstände.

[55]) Bei unseren Versuchen mit dem „Inko" konnte nicht festgestellt werden, wann die Platten durch die Zwischenschicht hindurch ansprangen, wohl aber mit einem mikroskopischen Apparat, den ich in der Fortsetzung dieser Arbeit beschreiben werde.

Kräfte neben dem mechanischen Druck wirken, läßt sich noch nicht entscheiden. Aber diese Überlagerung der Kräfte beeinflußt das Festigkeitsprofil im Querschnitt der Zwischenschichten senkrecht zu den Wänden: Die schwammartigen Zwischenschichten sind also nicht über ihren ganzen Querschnitt gleichmäßig schwammartig, sondern unmittelbar an beiden Wänden fest, aber nach der Mittelebene zu immer weicher werdend; denn abgesehen davon, daß in Richtung auf die Mittelebene die Entfernung von den Wänden größer und deshalb ihre Wirkung schwächer wird, wird sie noch schwächer dadurch, daß sich in der Mittelebene die orientierende Wirkung beider Wände aufhebt. Die Zwischenschicht hat also Festigkeitsgefälle: von fest an beiden Wänden bis weich in der Mittelebene. Ähnlich wird es auch bei den Ansprengschichten sein.

d) Keine einfache Exponential-Funktion

Nunmehr ist auch klar, daß es sich bei unserer Dicke-Druck-Funktion keinesfalls um eine einfache Exponential-Funktion handeln kann; denn es ändern sich ja nicht nur Druck und Dicke, sondern auch die zusammengedrückte Materie in quantitativer, qualitativer und struktureller Hinsicht, in verschiedenen Ebenen der Zwischenschicht sogar in verschiedenem Ausmaße, und außerdem sind noch die materiellen Änderungen bei verschiedenen Ölen — je nach deren Zusammensetzung — verschieden.

Zwar sind es bei allen Ölen Strukturen, welche die tragfähigen Zwischenschichten bilden, aber die einzelnen Öle unterscheiden sich in der Menge, Art, Sperrigkeit und Orientierung der die Strukturen bildenden Aggregate, und deshalb bilden die verschiedenen Öle bei gleichem Drucke verschieden dicke Zwischenschichten. Darin aber liegt der verschiedene *technische Wert* verschiedener Öle, der in der Dicke-Druck-Kurve bzw. in der „Neuen Öl-Kennzahl" seinen Ausdruck findet.

Außer der Zwischenschicht haben wir aber im Maschinenlager noch andere, ähnlich wie die Zwischenschichten aufgebaute „Grenzschichten", die im folgenden besprochen werden.

VIII. Der höhere Ordnungszustand in den frei an der Wand adsorbierten „Grenzschichten"

In diesem Abschnitt wird dargelegt, daß Ordnungszustand und Dicke der Zwischenschichten auf ähnliche Zustände in den frei adsorbierten „Grenzschichten" schließen lassen.

Zwischenschichten der bisher behandelten Art können sich im Gleitlager nur in dem engsten Bereiche des Schmierspaltes bilden; denn nur dort liegen die Öle unter den im vorhergehenden Kapitel behandelten Einflüssen zweier sich genügend nahen Wände. An anderen Stellen ist der Schmierspalt so weit, daß die Wirkung der gegenüberliegenden Wand zurücktritt oder praktisch ganz fortfällt.

Aber auch an den weit voneinander entfernten Wänden haften adsorbierte Schichten, deren Eigenschaften von denen der normalen Öle abweichen, und die wir

„Grenzschichten"

nennen wollen. Auch sie bauen sich nicht aus wohlgeordneten Molekül-Schichten (wie etwa nach Abb. 3) auf, sondern sie bauen sich sicherlich — ebenso wie die Zwischenschichten — aus Aggregaten auf, sind unmittelbar an der festen Wand fest und werden mit zunehmender Entfernung von der Wand weicher. Da aber die Wirkung der adsorbierenden Wand durch keine Gegenwirkung einer gegenüberliegenden Wand geschwächt wird, kann sie bis in größere Entfernung wirken. Die „Grenzschicht" ist deshalb dicker[56]), und ihr Festigkeitsprofil fällt langsamer ab als das der „Zwischenschicht".

Abgesehen von diesen Unterschieden sind aber sicher die Bausteine und deren Anordnung in den Gerüsten der Grenzschichten weitgehend denen in der Zwischenschicht ähnlich, und deshalb kennzeichnet die „Neue Öl-Kennzahl" im wesentlichen auch wohl Unterschiede in der Dicke und Festigkeit der Grenzschichten, die sich aus verschiedenen Ölen bilden.

Mit diesem Analogie-Schluß müssen wir uns freilich vorläufig begnügen; denn die Dicke und Tragfähigkeit der Grenzschichten können wir mit unserer Meßmethode nicht bestimmen, weil die Schicht nicht von 2 Seiten faßbar ist.

[56]) Bei der Korrektur gestrichen.

IX. Die Zwischenschicht und die Grenzschichten im Gleitlager

Dieser Abschnitt enthält Überlegungen, die sich daraus ergeben, daß im Gleitlager die Grenzschichten laufend in die Zwischenschicht übergehen und diese wieder in die Grenzschichten.

Nach den Feststellungen im vorigen Kapitel können wir uns nun auch vorstellen, wie die Zwischenschichten und die Grenzschichten im Gleitlager ineinander übergehen und wirken.

Zwischen ideal glatten Flächen

Wie einst Sommerfeld, behandle ich die Vorgänge zunächst unter der praktisch freilich nicht realisierbaren Voraussetzung ideal glatter Gleitflächen.

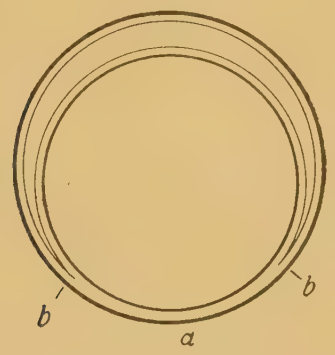


Abb. 13 Ruhende Achse

1. Bei ruhender Achse

In Abb. 13 kennzeichnen die stark ausgezogenen Kreislinien die Oberflächen von Zapfen und Lagerschale. Zwischen ihnen liegt in dem Bereiche b—a—b die kompakte Zwischenschicht. An den breiteren Teilen des Schmierspaltes sind beide festen Flächen von je einer Grenzschicht überzogen, die einige Mikron dick (aber mit zunehmender Entfernung von der festen Wand ihre Sonder-Eigenschaft mehr und mehr verlierend) bis an die dünn gezeichneten Kreislinien reichen möge[57]). Die kompakte Zwischenschicht trägt den Zapfen. Bei ideal glatten festen Flächen würde die „Neue Öl-Kennzahl“ den Abstand von Achse und Lagerschale bestimmen[58]).

[57]) Die Entfernung zwischen den stark und den schwach ausgezogenen Kreislinien ist gegenüber dem gesamten Lagerspiel viel zu groß gezeichnet, weil eine nur einige Mikron dicke Schicht sich nicht zeichnen läßt.

[58]) Abgesehen von dem Einfluß, den der Zeitfaktor auf die Ausbildung der Schichtdicke ausüben kann, und von dem wir auf Seite 137 noch sprechen werden.

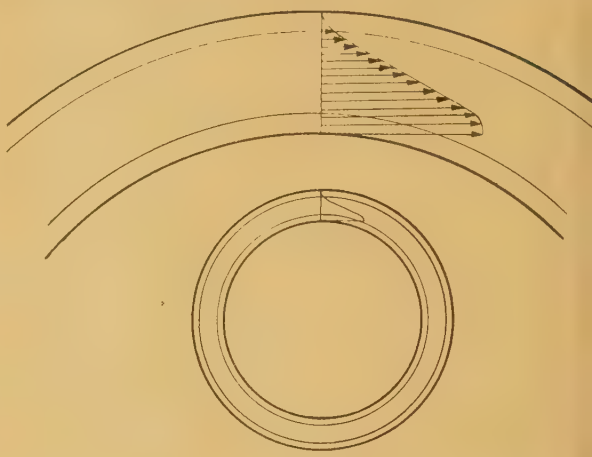


Abb. 14

Geschwindigkeitsprofil bei adsorbierten Grenzschichten

2. Bei sich drehender Achse

Abb. 14 entspricht einer sich drehenden Achse: Zwischen den stark und den schwach ausgezogenen Kreislinien liegt Masse von sehr diskontinuierlicher Viskosität[59]). Die Krümmung an beiden Seiten des ganz frei entworfenen Geschwindigkeitsprofils in der Schmierschicht ergibt sich daraus, daß sich der Teil der Grenzschicht, welcher der festen Wand direkt anliegt, wie ein fester Körper verhält und sich demgemäß hydrodynamisch kaum verschiebt, weswegen das Profil hier so gut wie senkrecht zur festen Wand steht. Da die Viskosität[59]) der sich daran anschließenden Schichtteile mit zunehmender Entfernung von der festen Wand immer kleiner wird, biegt das Profil anfangs schwach, dann immer stärker von der Senkrechten ab und wird schließlich im Mittelteil zwischen Zapfen und Lagerschale fast gradlinig, weil hier die Flüssigkeit die viskosimetrisch zu messende Viskosität η der übrigen Lagerfüllung hat.

Wenn der Zapfen hinreichend konzentrisch zur Lagerschale liegt, wie es bei Vollschmierung (hoher Drehzahl und/

[59]) Man kann freilich nicht von Viskosität schlechthin sprechen, sondern nur von scheinbarer Viskosität als Funktion der Schubspannung (Tangentialdruck); denn man muß — schon im Hinblick auf die vermuteten Strukturen und den hohen Adsorptionsdruck — den direkt an den festen Flächen liegenden Schichtteilen den Charakter von Binghamschen Körpern und den weiter abliegenden Schichtteilen zum mindesten den Charakter von Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten mit beider Viskositäts-Anomalien zusprechen. (Vergl. auch Fußnote 64 auf Seite 137.)

oder niedrigem Achsdruck) der Fall ist, so sind die Grenzschichten in der Regel gegenüber der nicht adsorbierten — also in ihrer Viskosität η nicht veränderten[60]) — Hauptmenge des Öles so dünn, daß man die Krümmungen an beiden Enden des Geschwindigkeitsprofils vernachlässigen und es als fast gerade Linie (Abb. 1) ansehen kann. Deshalb herrscht bei Vollschmierung die Sommerfeldsche Theorie mit der viskosimetrisch meßbaren Viskosität η des in das Lager eingefüllten Öles praktisch allein.

Anders wird das aber, wenn — wie bei Grenzschmierung — die Drehzahl kleiner und/oder der Druck größer und dadurch der Abstand zwischen Achse und Lagerschale in dem engsten Bereiche des Schmierspaltes so klein wird, daß sich die höherviskosen Grenzschichten nahekommen. Von nun an wirkt nicht mehr die Viskosität η allein, sondern es wirken die viel höheren Viskositäten in den Grenzschichten und ihre Abhängigkeit von der Schubspannung[61]) um so stärker mit, je enger der Spalt wird. Hier *kann* also die Sommerfeldsche Theorie nicht mehr gelten und *muß* ein um so falscheres Resultat ergeben, je näher sich die festen Flächen kommen.

Aber die Theorie läßt sich ausgestalten, wenn man die Dicke und das Viskositätsgefälle der Grenzschichten und der Zwischenschicht einsetzt. Formelmäßig und *qualitativ* ist das schon jetzt möglich, indem man angenommene mittlere (natürlich höhere als η) Viskositäten der besonderen Schichten einsetzt. So berechnet, werden die Kurventeile links vom Umkehrpunkte erheblich höher steigen als bei den bisherigen Sommerfeldschen Rechnungen[62]). Auch die Umkehrpunkte werden verschoben. Das Ganze wird also experimentellen Kurven (z. B. denen von Stribeck oder Biel) ähnlicher werden[63]).

Quantitativ kann die Theorie freilich erst ausgestaltet werden, wenn die Viskositäten in den gekrümmten Teilen des Geschwindigkeitsprofils zahlenmäßig bekannt sind[64]). Dabei ist auch in Betracht zu ziehen, daß — wie diese Arbeit zur Genüge zeigt — die Schmieröle strukturviskose Stoffe enthalten, deren Viskosität sich bei hohen Geschwindigkeits-Gradienten sehr stark erniedrigen kann[65]). In noch höherem Maße sind Schmierfette strukturviskos[66]).

3. Der Zeitfaktor des Aufbaues der Schichten

Wenn der Schmierspalt noch enger wird, etwa so eng wie bei unseren statischen Versuchen, so muß die vom sich drehenden Zapfen mitgenommene Grenzphase laufend in die Zwischenschicht übergehen, und umgekehrt.

Wenn diese Zwischenschicht dann nicht nur hydrodynamisch mitwirkt, sondern auf der engsten Strecke des Schmierspaltes so stark beansprucht wird, daß sie mehr oder weniger abgerieben wird, dann kann sich die verletzte, an der sich drehenden Achse haftende Schicht in dem weiteren Teile des Schmierspaltes bei den dort herrschenden

[60]) Von der durch die Adsorption hervorgerufenen Änderung der Viskosität der Hauptmenge sei abgesehen; sie wird fast immer belanglos sein.

[61]) Vergleiche Seite 136, Fußnote 59.

[62]) Daß die Sommerfeldschen Kurven links vom Umkehrpunkte überhaupt (wenn auch nur wenig) steigen, obwohl sie nur mit η berechnet sind, beruht, wie Herr Rost (Göttingen) ausführte, darauf, daß in den Formeln gewisse Glieder vernachlässigt worden sind, die in diesem Gebiete nicht vernachlässigt werden dürfen.

[63]) In einer Fortsetzung dieser Arbeit wird die Theorie weiterentwickelt.

[64]) Wie man Viskositäten der Grenzphasen experimentell bestimmen kann, wird in einer Fortsetzung dieser Arbeit erörtert.

Zwar kann man Viskositäten adsorbierter Schichten auch berechnen aus der Grenzflächenspannung und dem Abstande von einer Wand. Die Viskosität ist umso größer, je höher das Molekulargewicht der in der Grenzphase adsorbierten Schicht ist. Ein Diagramm für verschiedene Molekulargewichte gibt Umstätter in seiner Strukturmechanik, (Dresden und Leipzig, 1948) Seite 176, Abb. 116. Jedoch wird es wegen der krausen Zusammensetzung der Schmieröle nur möglich sein, mit einem mittleren Molekulargewicht zu rechnen unter der Annahme, daß sich in Grenz-Phasen (in unserer Nomenklatur „im Querschnitt unserer Grenzschicht") das in der veränderten Grenzphasen-Spannung sich ausdrückende Gibbs'sche Adsorptions-Gleichgewicht einstellt, so daß also nur Schätzungen möglich sind. Noch weniger übersichtlich als in unseren einseitig beeinflußten „Grenzschichten" sind die Verhältnisse in den von beiden festen Wändern beeinflußten „Zwischenschichten". Immerhin kann auch dies Betrachtungsweise verständlich machen, warum die theoretisch berechneten Kurven Sommerfeld's von den praktisch ermittelten Kurven Stribeck's abweichen.

[65]) Vergl. Wo. Ostwald, Z. phys. Chem. **111**, 62 (1924); ferner Umstätter, Koll. Z. Bd. 118 (1950), Heft 1, Seite 39—55.

[66]) Vergl. Gg. R. Schultze, Kapitel „Schmierfette" des demnächst erscheinenden Sammelwerkes von C. Zerbe über Mineralöle.

niedrigeren Drucken wieder aufbauen[67]). Sie kann das aber nur während einer Achsumdrehung, und wie weit sie in dieser Zeit mit ihrem Wiederaufbauen kommt, hängt von der Geschwindigkeit der Adsorption ab. Je kleiner der Zeitfaktor dabei ist, um so besser wird — ceteris paribus — ein Öl wirken.

Wie schnell sich unsere Zwischenschicht aufbaute, konnte mit der bisher von mir zur Ermittlung der „Neuen Öl-Kennzahl" benutzten Vorrichtung nicht bestimmt werden, weil während der nötigen langen Versuchszeit alles bis zum Gleichgewicht abgelaufen war. Ich werde aber in der Fortsetzung dieser Arbeit einen mikroskopischen Apparat beschreiben, der nicht nur die Dicke der Zwischenschicht (also die Neue Öl-Kennzahl) schneller und leichter bestimmen läßt, sondern auch die Zeit, in der sie sich aufbaut.

X. Einige Hinweise, wie für Grenzschmierung geeignete Öle gestaltet sein müssen

Dieser Abschnitt enthält noch einige Gesichtspunkte für die Herstellung von Öltypen, die für das Gebiet der Grenzreibung besonders geeignet sind.

Wenn ich früher die — auch befolgte — Anregung[68]) gab, man möge sich damit beschäftigen, Öle mit guter Richtungskonstante („Steilheit") (m) und Polhöhe (Vp) zu schaffen, um auch bei starker Temperaturänderung des Öles gute Schmierwirkung zu sichern, so tritt jetzt die mindestens ebenso wichtige Aufgabe hinzu, *Öle mit hohen Werten der „Neuen Öl-Kennzahl", aber niederem „Zeitfaktor" zu bauen.* Dafür gab die vorstehende Arbeit schon manche Hinweise, die ich aber noch ergänze:

a) Bildung, Dicke und Druckfestigkeit der Grenz- und Zwischenschichten werden nicht nur von Polarität und Polarisierbarkeit beeinflußt, sondern von besonderen dreidimensionalen Formen der Moleküle bzw. von deren Fähigkeit, große und verfilzungsfähige Molekülaggregate und tragfähige Gerüste zu bilden. Dabei ist durchaus nicht notwendig anzunehmen, daß *lange* Ketten günstig sind; denn diese behindern sich gegenseitig, vermindern die Festigkeit des Ordnungszustandes, schwächen also die Aggregation und wirken schädlich auf sie wie Temperaturerhöhung.

Gerüstbildende Stoffe sind in natürlichen Rohölen vorhanden; man muß sie also nur durch schonende Behandlung bei der Aufarbeitung der Rohöle nicht schädigen (z. B. zerstörende Destillation und/oder Raffination[69]) vermeiden). Den Gehalt der Öle an aktiven Stoffen durch Zusätze (additives[70])) zu vermehren, hat man ja auch schon gelernt.

Auf synthetischem Wege müßte man Moleküle bauen, die zu großen, widerstandsfähigen Gerüsten führen, und könnte damit Öle von so hohen „Neuen Öl-Kennzahlen" herstellen, daß sie pennsylvanische Öle (die sich bei unseren Untersuchungen als die besten erwiesen haben) (siehe Seite 132) noch weit übertreffen würden. Hier liegt also noch ein weites Feld für Forschung und Synthese offen.

b) In diesem Zusammenhange sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß auch die viskosimetrisch zu messende Viskosität der Gesamtfüllung eines Maschinenlagers in richtigem Verhältnis zu der „Neuen Öl-Kennzahl" stehen muß: Wie oben Seite 126 schon ausgeführt worden ist, enthalten die Schmieröle — verteilt in einer großen Menge neutraler Kohlenwasserstoffe — ein Gemisch polarer und polarisierbarer Stoffe. Die Ladungsverteilung und Adsorbierbarkeit ist bei verschiedenen polaren Stoffen verschieden groß, und solche Unterschiede liegen auch bei den verschiedenen polarisierbaren Stoffen vor, deren Aktivität im Durchschnitt jedoch kleiner als die der polaren Stoffe ist. Tritt dieses krause Gemisch in den Kraftbereich der festen Wände, so werden die den Wänden am nächsten liegenden polaren und polarisierbaren Stoffe gleichzeitig angezogen, die letzteren blockieren also anfangs aktive feste Flächen und schaffen eine Adsorptionsschicht „niederer Ordnung". Erst allmählich schwingen dann die stärker po-

[67]) Daß sich solche Schichten bei Entlastung wieder aufbauen, zeigten unsere Versuche auf Seite 131. Die Regeneration des Filmes ging zwar sehr langsam bei unseren statischen Versuchen, aber bei ihnen handelte es sich um eine Art „Diffusion im Ruhezustande", also um einen bekanntlich äußerst langsamen Vorgang. Viel schneller muß das gehen, wenn der Zapfen sich dreht, weil dabei die Ölfüllung des Lagers dauernd durchgerührt wird, was geradezu ideal dafür ist, adsorbierbare Bestandteile schnell ihren Weg zu adsorbierenden Stellen finden zu lassen (vergl. auch Kap. X b).

[68]) Vergl. die Vorworte zur dritten, 1940 erschienenen und zu den folgenden Auflagen meines Buches „Zur Viskosimetrie" l. c.

[69]) Es ist wahrscheinlich, daß auch durch die technische Adsorptions-Raffination mit Erden für die Schmierung wertvolle adsorptionsaktive Stoffe den Schmierölen verloren gehen.

[70]) Vergl. S. 132, Note 45.

laren und polarisierten Stoffe in den ihnen nach ihrer höheren Ladung zukommenden Platz ein (ersetzen also weniger aktive Stoffe) und schaffen so eine Adsorptionsschicht „höherer Ordnung“[71]), die widerstandsfähiger ist als die „niederer Ordnung“.

Bei unseren statischen Prüfungen im Interferenz-Komparator standen Öl und Wand so lange miteinander in Berührung, daß die „höchste Ordnung“ erreicht werden konnte. Dagegen ist nicht sicher, ob bei laufender Maschine die Zeit einer Umdrehung immer ausreicht, um die im engsten Bereiche des Schmierspaltes durch Verletzen der Zwischenschicht gestörte höhere Ordnung wieder herzustellen. Da aber die aktiven Stoffe um so schneller diffundieren, je kleiner die viskosimetrisch gemessene Viskosität der Lagerfüllung ist, so wird das Adsorptions-Gleichgewicht um so schneller erreicht, je niedriger die Viskosität der Ölfüllung des Lagers ist. Deren Viskosität ist also auch mitbestimmend für den Zeitfaktor der Adsorption. (Vergl. hierzu auch das über den „Zeitfaktor“ auf S. 137 Gesagte.)

Wenn die Zwischenschicht unter allen Umständen eine ausreichende Grenzschmierung gewährleistet und deshalb eine starke Mitwirkung der dynamischen Tragfähigkeit der übrigen Lagerfüllung unnötig ist, so kann es vorteilhaft sein, von zwei Ölen mit gleich hoher Neuer Öl-Kennzahl dasjenige zu wählen, welches die kleinere Viskosität besitzt. Dadurch wird der Kraftaufwand für die Überwindung der Flüssigkeitsreibung in den weiteren Strekken des Flüssigkeitsringes im Lager kleiner, der Reibungskoeffizient niedriger, Kraft gespart und die Temperaturhaltung günstiger.

XI. Zusammenfassung der Arbeit

Schmieröle werden hinsichtlich ihrer rein mechanischen Verwendbarkeit nach ihrer Viskosität klassifiziert, und das reicht meistens auch aus, wenn das Öl bei Vollschmierung verwendet werden soll. Man weiß aber auch, daß so auszuwählen nicht genügt, wenn es sich um Öle für das gefährliche Gebiet der Grenzreibung handelt, weil dafür noch andere Eigenschaften wichtig sind, die man zusammenfassend „Schlüpfrigkeit“ nennt, ohne diese freilich definieren oder als unabhängige Kennzahl messen zu können.

Zwar hat man oft versucht, die Schlüpfrigkeit dynamisch auf Ölprobiermaschinen zu bestimmen, konnte dabei aber nicht die Schwierigkeit überwinden, daß Veränderungen der Maschinen-Konstanten und der Viskosität die Wirkung der Schlüpfrigkeit verschleiern. Diese den bewegten Systemen anhaftende Schwierigkeit wurde hier umgangen durch ein statisches Verfahren, das anzeigte, wie dick und tragfähig die Zwischenschicht ist, die sich zwischen zwei gegeneinander gedrückten festen Platten aus dem Öl bildet.

Die aus dem Öl gebildeten Zwischenschichten verlieren unter dem Einflusse der Grenzkräfte den Flüssigkeitscharakter und sind nicht jedem Drucke gegenüber formunbeständig, wie es die Gesetze der Hydrodynamik erfordern würden, sondern je nach dem Drucke, unter dem sie sich bilden, schwammartig bis fest. Außerdem sind die Zwischenschichten höher viskos als das Öl, aus dem sie sich bildeten, und — das ist das Wesentliche — sie sind bei verschiedenen Ölen verschieden dick und verschieden druckfest. Dies erklärt, daß verschiedene Öle so verschieden gut im Gebiete der Grenzreibung wirken, und zeigt einen ersten Weg, um Öle für diesen Bereich analytisch zu klassifizieren. Eine „*Neue Öl-Kennzahl*“ wird als Maß hierfür vorgeschlagen.

Soweit die Ergebnisse für die Praxis, die Untersuchungslaboratorien und die Schmieröl-Synthese wichtig sind, werden sie im folgenden aufgezählt:

1. Es gelang, die *Dicke-Druck-Funktion* der Zwischenschicht experimentell zu bestimmen, die sich aus Schmieröl zwischen zwei gegeneinandergedrückten Glaswänden bildet.

2. Bei kleinsten Drucken bilden sich bis etwa 1 Mikron dicke Zwischenschichten von schwammartigem Charakter und höherer Viskosität als die des übrigen Öles. Bei höheren Drucken (meistens 2—3 Atm.) bilden sich aus guten Ölen Zwischenschichten vom Charakter fester Körper, die bis einige Zehntel Mikron dick sind.

3. *Die einzelnen Öle unterscheiden sich in Dicke und Druckbeständigkeit der aus ihnen entstandenen Zwischenschichten sehr stark voneinander;* ein pennsylvanisches Schmieröl bildete z. B. eine feste Schicht, die *dreimal dicker* war als die eines anderes Öles, was in Anbetracht dessen, daß die Grenzkräfte mit einer hohen Potenz der Entfernung abnehmen, ein sehr großer Unterschied ist. Angesichts der bekannten Überlegenheit der pennsylvanischen Öle gibt das einen Hinweis, daß die neue Bestimmungsmethode zur *Klassifizierung der Öle* dienen kann.

4. Die Dicke-Druck-Funktion steht in keinem erkennbaren Zusammenhange mit anderen üblicherweise bestimmten Schmieröl-Kennzahlen; sie kann deshalb auch nicht aus jenen abgeleitet, sondern muß für sich bestimmt werden.

5. Daraus ergibt sich eine „*Neue Öl-Kennzahl*“, die in *einer* Zahl des absoluten Maß-Systems bestimmbar ist als die Dicke der (bei einem konventionell festzusetzenden Drucke) aus dem Öl gebildeten Zwischenschicht.

6. Die Neue Öl-Kennzahl ist ein Maß für die statische Tragfähigkeit der Öle.

7. Die Neue Öl-Kennzahl dürfte aber Schmieröle auch für die Grenzreibung bewerten lassen und somit für diesen Bereich Ähnliches leisten wie das, was die Viskositäts-Bestimmung für das Gebiet der Flüssigkeitsreibung leistet.

8. Beide Kennzahlen zusammen (also Viskosität und Neue Öl-Kennzahl vereint) würden Schmieröle hinsichtlich ihrer Eignung für beide Gebiete (Flüssigkeitsreibung und Grenzreibung) vollständiger kennzeichnen, als die Viskosität allein es vermag. Bei extremen Grenzreibungs-Bedingungen (kleiner Geschwindigkeit und/oder hohem Druck) wird eine hohe Neue Öl-Kennzahl wichtiger sein als hohe Viskosität.

9. Je höher die Neue Öl-Kennzahl ist, desto niedriger könnte die Viskosität des in das Lager eingefüllten Öles

[71]) Das ist also ein Vorgang, der dem „Nachgelieren“ ähnlich ist.

sein. Entsprechend zusammengesetzte Öle erniedrigen also den Reibungskoeffizienten bewegter Maschinenteile.

10. Es erscheint möglich, Synthese-Öle zu schaffen, die eine höhere „Neue Öl-Kennzahl" haben als die bisher bekannten Öle.

Es sei noch bemerkt, daß die Dicke-Druck-Funktion nicht nur für die Schmieröl-Bewertung wichtig sein wird, sondern auch einen neuen Weg für die Forschung auf anderen Gebieten, z. B. der Kolloidwissenschaft und der Biologie, eröffnet.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

XII. Schlußbemerkung

Der experimentelle Teil der vorstehenden Untersuchungen wurde in der Hauptsache von Dr. Ing. Hans Neumann in den Jahren 1936 und 1937 ausgeführt. Im Anschluß daran hat Frau de Jong in ihrer Doktor-Dissertation (1939) nachdem sie die Apparatur verbessert hatte besonders die vergleichenden Untersuchungen der zahlreichen Öle im abgekürzten Verfahren ausgeführt. Beide haben die außerordentlich schwierigen Versuche mit großem Verständnis, experimentellem Geschick und voller Hingabe durchgeführt.

Auswerten konnte ich die experimentellen Daten erst seit 1948 und habe sie auf der „Schmiermittel-Tagung" am 16. 9. 1949 in Düsseldorf vorgetragen (auszugsweise schon auf der Jahresversammlung der „Gesellschaft Deutscher Chemiker" in Hannover, September 1948).

Die Meß-Vorrichtung und grundsätzliche Ergebnisse waren aber schon viel früher (1936 und 1937) auf Tagungen der damals von mir geleiteten „Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung" Interessenten vorgeführt worden. Nach Kriegsbeginn wurde die Arbeit und alles damit Zusammenhängende für kriegswichtig erklärt und ihre Veröffentlichung verboten. Die Manuskripte wurden aber damals behördlicherseits ohne meine Kenntnis mehreren Stellen zugeleitet und dadurch u. a. die Bedeutung der „Statischen Tragfähigkeit" einem kleinen Interessentenkreise nahegebracht. Ich selbst konnte die Arbeit damals nicht weiterführen, weil ich als Gegner der Kultur- und Wissenschaftspolitik der damaligen Regierung vorzeitig emeritiert wurde. Infolgedessen wurde die Arbeit auch nicht so weit durchgeführt, wie es geplant war und nötig gewesen wäre, um ihre Ergebnisse voll auszuschöpfen. Z. B. konnten die beabsichtigten dynamischen Reibungsversuche mit den statisch untersuchten Ölen nicht mehr durchgeführt werden. Die sonst geplante Ausgestaltung ist an mehreren Stellen im Text angedeutet worden.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Schmelzviskosität und Fließmechanismus homologer Polyäthylene*)

Von K. Ueberreiter und H. J. Orthmann

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Dezember 1951)

I. Einleitung

Die Polyäthylene interessieren gegenüber anderen Polymeren wegen ihrer technischen Bedeutung, die Aufmerksamkeit der Forschung verdanken sie ihrem einfachen chemischen Aufbau. Sie sind als n-Paraffine sehr großer Kettenlänge aufzufassen. Im Gegensatz zu den kurzkettigen Paraffinen kristallisieren sie nur unvollständig; die langen Ketten bewirken durch ihre Verfilzung, daß ein Teil der CH_2-Gruppen sich nicht gittermäßig einordnen kann und daher amorphe Bereiche zurückbleiben.

Bunn (2) zeigte durch eine röntgenographische Konstitutionsermittlung des festen Zustandes, daß die Elementarzellen des Polyäthylens und des Paraffins identisch und die Kristallite im Durchschnitt 100—300 Å lang sind. Das gleiche ergab eine elektronenoptische Untersuchung durch Trillat (3). Den kristallinen Anteil der festen Phase bestimmten Hunter und Oaks (4) durch Messungen der Dichte, Raine (5) aus der spezifischen Wärme und schließlich Hermans (6) sowie Krimm und Tobolsky (7) aus röntgenographischen Messungen. Cross (8) stellte mittels Ultrarot und Ramanspektren fest, daß pro Molekel 0,3—0,4 Doppelbindungen und im Verhältnis $^1/_{15}$—$^1/_{200}$ Seitenketten vorhanden sind. Die Herstellungsbedingungen wurden von Hopff, Göbel und Kern (9) untersucht.

Die Kenntnis der Schmelzviskositäten von Makromolekeln — darunter sei das Fließverhalten der geschmolzenen, lösungsmittelfreien Phase verstanden —, gemessen bei Schubspannungen, welche ein rein Newtonsches Fließen gestatten, vermittelt Werte für die Fließenergie und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Schmelzviskosität einiger Polyäthylene steigender Kettenlänge bestimmt. Aus den Ergebnissen lassen sich Schlüsse auf den Platzwechselmechanismus in der Schmelze ziehen. Hierbei zeigte es sich, daß die *bisher übliche Vorstellung* vom Fließvorgang einer Molekel als *segmentweisem* Fließen einer geknäuelten Kette *durch ein anderes Bild ersetzt werden muß*, welches den Experimenten besser gerecht wird.

*) II. Teil einer Arbeit über Polyäthylene. I. Teil erscheint in: Makromolekulare Chemie 1952 (im Druck).

II. Substanzen

Die untersuchten Substanzen sind unfraktionierte Polyäthylene, die von der BASF Ludwigshafen im technischen Verfahren nach Hopff, Goebel und Kern (loc. cit. (9)) hergestellt wurden. Die Berechnung der Molekulargewichte geschah nach einer Formel, die an einer Reihe fraktionierter, homologer Polyäthylene aufgestellt und erprobt wurde (1):

$$[\eta] = 3{,}873 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0{,}733}$$

$$Z_\eta = 3{,}83 \cdot 10^{-5} \cdot M_n^{0{,}738} \qquad (1)$$

Die Viskosität der Polyäthylene wurde in einem Freiflußviskosimeter*) nach Umstätter (10) in Dekalin bei 70° C gemessen. Die untersuchten Stoffe sind in Tab. 1 aufgezählt.

III. Meßmethodik

Die Schmelzviskositäten der zu messenden Substanzen liegen zwischen $1{,}3 \cdot 10^5$ und 3,7 Poise. Die Größe dieses Intervalles verlangt die Anwendung zweier Meßverfahren.

In einer anderen Arbeit über die Viskosität glasigen Selens von 0—100° C (11) hatte sich aber bereits ergeben, daß es ohne weiteres möglich ist, verschiedene Verfahren aneinander anzuschließen; man muß nur prüfen, ob in einem möglichst großen Temperaturintervall, in dem beide anwendbar sind, die von ihnen gelieferten Absolutwerte übereinstimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Viskositäten bis zu 100 Poise in einem Vogel-Ossag-Viskosimeter gemessen. Diese Methode liefert nur Werte der kinematischen Viskosität, deshalb wurde mit Hilfe dilatometrisch gemessener Volumenwerte auf dynamische Größen umgerechnet. Die höheren Viskositätswerte wurden in einem Rotationsviskosimeter nach Umstätter (12) bestimmt. Bei der Durchführung der Messung war es wichtig, daß der Innen- und Außenkegel der Apparatur aus Aluminium bestand, denn von anderen Metalloberflächen springen Polyäthylene bei der Abkühlung leicht ab. In beiden Geräten mußte in einer neutralen Atmosphäre (CO_2) gearbeitet werden, da bei Gegenwart von Sauerstoff die Oberfläche der Schmelze verhornt (vgl. A. H. Hopff loc. cit. (9)).

Die über 10^{10} Poise liegenden Viskositäten wurden nach der Methode des gezogenen Stabes (13) gemessen. Die zylindrischen Meßstäbe von 6 mm Durchmesser und 60 mm Länge stellt man durch vorsichtiges Zusammenschmelzen in einem evakuierten, dünnen Glasrohr her.

IV. Meßergebnisse

Einige der Messungen sind in Abb. 1 aufgezeichnet; es ist der Logarithmus der Viskosität gegen 1/T aufgetragen. Wie die sprunghafte Änderung des Kurvenverlaufs

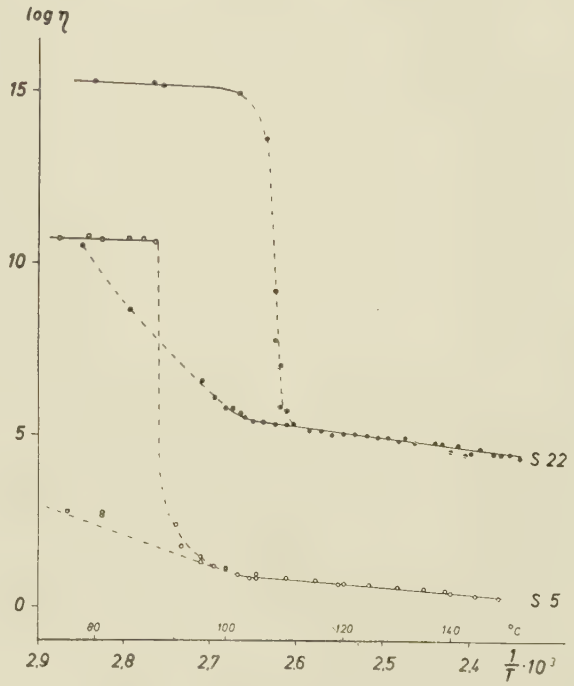


Abb. 1 Viskosität von Polyäthylenen, geschmolzen und im Zustand der Flüssigkeit mit fixierter Struktur.

erkennen läßt, liegt die Substanz in zwei Zuständen vor. Die rechten, tiefliegenden log η-Werte sind die Schmelzviskositäten einer normalen Flüssigkeit. Der linke, hochgelegene Kurvenast entspricht einem Zustand, bei dem kristalline Bereiche in eine „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" (14) eingelagert sind. Die steil abfallenden Teile der Kurve kennzeichnen dasjenige Temperaturgebiet, in dem die letzten Reste kristallinen Zusammenhangs thermisch aufgerissen werden. Die beiden Zustandsgebiete sollen im folgenden gesondert behandelt werden.

V. Schmelzviskositäten

In Abb. 2 sieht man, wie zu einer bestimmten Temperatur mehrere mit dem Molekulargewicht zunehmende Werte der Viskosität gehören, sie ist also nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch des Molekulargewichts. Es ist daher zweckmäßig, eine Veränderliche konstant zu halten und entweder eine Isotherme oder Isomolekulare zu betrachten, um die Untersuchung der Art ihrer Abhängigkeit zu vereinfachen.

Va. Isotherme

Die Viskositäten im lösungsmittelfreien flüssigen Zustand — die Schmelzviskosi-

*) Angefertigt von der Firma W. Herzog, Berlin SO 36.

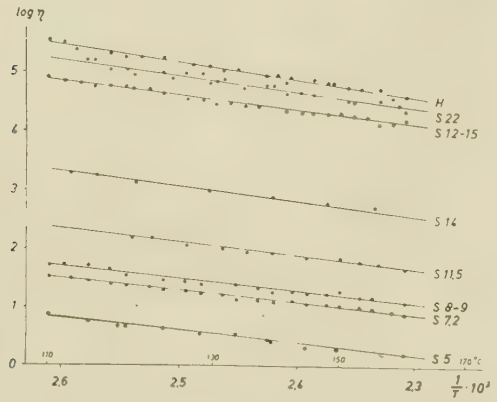


Abb. 2 Schmelzviskosität von Polyäthylen

täten — wurden bis auf einige Ausnahmen für den Temperaturbereich von 120—160 °C bestimmt. Es mußten insgesamt 5 Zehnerpotenzen durchmessen werden, da beim niedrigmolekularen Polyäthylen (S 5; M = 4080) $\log \eta = 0{,}57$, beim höchstmolekularen (H; M = 37600) $\log \eta = 5{,}12$ beträgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 2 zusammengestellt.

Zur Aufstellung einer Isothermengleichung muß man sich darüber klar werden, ob die Abhängigkeit der Viskosität vom Molekulargewicht bei konstanter oder übereinstimmender Temperatur betrachtet werden soll. Die Wahl einer willkürlichen Vergleichstemperatur ist nur für die Technik sinnvoll, um aus den Viskositäten verschiedener Schmelzen auf das Molekulargewicht zu schließen. Da Maibauer und Myers (15) niedrigmolekulare Polyäthylene bei 130° C gemessen haben, wurden die Werte dieser Arbeit auch in einer 130°-Isotherme beschrieben. Gleicht man sie nach der Methode der kleinsten Quadrate aus, so erhält man

$$\log \eta_{130^\circ} = -1{,}54 + 0{,}035\,(M_n)^{1/2} \qquad (2)$$

M_n, das Molekulargewicht, ist das Zahlenmittel, da die Molekulargewichte auf kryoskopischen und osmometrischen Werten beruhen. Diese Isotherme zeigt Abb. 3.

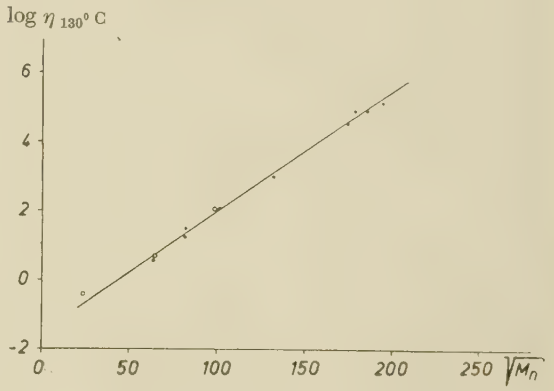


Abb. 3 Abhängigkeit der 130°C-Schmelzviskosität vom Molekulargewicht des Polyäthylens ● = Ueberreiter und Orthmann, ○ = Maibauer und Myers

Zum Vergleich sind die Werte von Maibauer und Myers (15) ebenfalls eingetragen. Sie stimmen gut mit der Kurve (2) überein. Eine weitere Formel für Polyäthylene stellten Dienes und Klemm (16) auf. Sie lautet:

$$\log \eta = -6{,}14 + 2\,015/T + 0{,}05\,M^{1/2} \qquad (3)$$

Sie kann leider nicht mit Formel (2) verglichen werden, da der Autor mit Tetralin von 130° arbeitete und seine Molekulargewichte unter Annahme einer universellen Gültigkeit der Staudingerschen Gleichung errechnete. Da er keine Intrinsicviskositäten angibt, lassen sie sich mit Hilfe von Vergleichsmessungen nicht umrechnen. Weiterhin ist der Zähler des zweiten temperaturabhängigen Gliedes der Formel (3) ein Maß für die Fließenergie. Die Annahme eines konstanten, molekular-

Tabelle 1

Name	$[\eta]$	M_n	P_n	F	$\eta_{130^\circ C}$	$\log \eta_{130^\circ}$	E_{vis}	n	z
H	0,92	37 600	2 640	110° C	$1{,}3 \cdot 10^5$	5,12	$13{,}2 \cdot 10^3$ cal	53	50
S 22	0,81	31 600	2 260	110° C	$7{,}6 \cdot 10^4$	4,88	12,0	48	47
S 15	0,86	34 300	2 450	113° C	$7{,}6 \cdot 10^4$	4,88	13,0	52	47
S 12—15	0,77	30 200	2 160	105° C	$3{,}6 \cdot 10^4$	4,56	11,5	46	47
S 14	0,52	17 300	1 236	113° C	$1 \cdot 10^3$	3,00	11,4	45	27
S 11,5	0,35	10 200	725	107° C	$1{,}18 \cdot 10^2$	2,07	10,3	41	18
S 8—9	0,26	6 760	483	104° C	$2{,}8 \cdot 10^1$	1,45	10,7	43	11
S 7,2	0,26	6 760	483	102° C	$1{,}78 \cdot 10^1$	1,25	9,2	37	13
S 5	0,18	4 080	292	99° C	3,7	0,57	9,5	38	7

$[\eta]$ = Intrinsicviskosität bei 70° C in Dekalin.
n = Zahl der Haftstellen in der Molekel.
z = Anzahl der Kettenglieder zwischen zwei Haftstellen.

gewichtsunabhängigen Wertes ist unzulässig, da bereits Flory (17) eine Abhängigkeit auffand.

Vb. Wahl eines übereinstimmenden Zustandes

Als eine sinnvolle Vergleichstemperatur kann eine Temperatur angesehen werden, bei der alle Stoffe sich in übereinstimmenden Zuständen befinden, wie die Einfriertemperatur, der Schmelzpunkt und der Siedepunkt. Bei den leicht kristallisierenden Polyäthylenen darf man daher den Schmelzpunkt wählen, der jedoch nicht so scharf wie bei den mikromolekularen Substanzen ausgeprägt ist. Das Aufreißen der kristallinen Bereiche geschieht in einem größeren Temperaturintervall, die Menge des kristallinen Anteils der festen Phase ist reversibel temperaturabhängig und außerdem durch die Kettenlänge bedingt (s. Teil III, in Vorbereitung). Dennoch läßt sich eine Temperatur angeben, die wohl bei allen Homologen einen übereinstimmenden Zustand beschreibt. Sie läßt sich aus der Kurve in Abb. 4 entnehmen, welche die

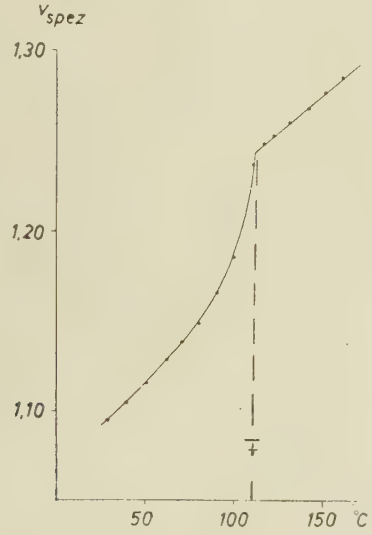


Abb. 4 Volumen/Temperaturkurve eines Polyäthylens

Abhängigkeit des Volumens eines Polyäthylens von der Temperatur darstellt. Es ist diejenige Temperatur, von der ab sich der reine flüssige Zustand durch einen konstanten Ausdehnungskoeffizienten anzeigt. Dieser kettenlängenabhängige Eckpunkt der Kurve werde als übereinstimmende Vergleichstemperatur gewählt; er sei der „Schmelzpunkt".

Die in Abb. 5 dargestellte analytische Beziehung zwischen dem Molekulargewicht

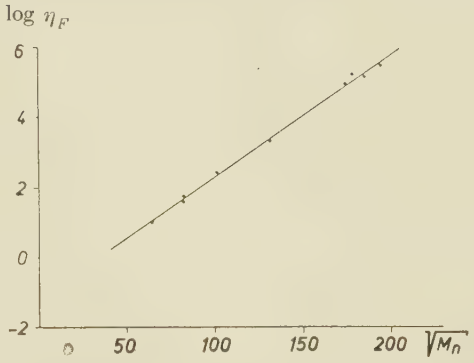


Abb. 5 Abhängigkeit der Schmelzpunktviskosität des Polyäthylens vom Molekulargewicht

und der Schmelzpunktsviskosität η_F lautet bei Polyäthylenen

$$\log \eta_F = -1{,}206 + 3{,}51 \cdot 10^{-2}$$
$$4000 < M_n < 40000 \qquad (3a)$$

Es ist zu beachten, daß diese Formel keine Isotherme mehr ist, sondern die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität beim Schmelzpunkt wiedergibt, der sich mit dem Molekulargewicht ändert.

Vc. Isomolekulare

Aus statistischen Überlegungen leiteten Kauzmann und Eyring (18) für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität die Beziehung

$$\eta = \left(\frac{Nh}{V} e^{-\Delta S/R}\right) e^{\Delta H/RT} \qquad (4)$$

ab. Da das Molekularvolumen der Flüssigkeit sich im Vergleich zur Viskosität mit der Temperatur nicht allzu sehr ändert, kann es wie die Entropie angenähert als konstant angesehen werden; man erhält dann eine bereits von Arrhenius benutzte empirische Beziehung:

$$\eta = a \cdot e^{E_{vis}/RT} \text{ oder} \qquad (5a)$$

$$\log \eta = A + \frac{E_{vis}}{2{,}3\,RT} \qquad (5b)$$

In Abb. 6 ist E_{vis}, die zum Fließen notwendige Aktivierungsenergie, aufgetragen, die wie die Größe A molekulargewichtsabhängig ist. Für das Gebiet oberhalb C_{100} gehorchen sie folgenden Gleichungen:

$$E_{vis} = 8{,}0 + 0{,}088\,(P_n)^{1/2} \qquad (6)$$
$$A = E_{vis} - 14 \quad (E_{vis} \text{ in Kcal}) \qquad (7)$$

Für jedes Molekulargewicht lassen sich danach E_{vis} und A berechnen. Durch Einsetzen dieser Werte in die Arrheniussche Formel (5b) ergeben sich dann die gewünschten Isomolekularen, Tab. 2.

Tabelle 2

Schmelzviskositäten homologer Polyäthylene und Paraffine

	$\log \eta = A + \frac{E_{vis}}{2{,}3\,RT}$
H	$\log \eta = -1{,}98 + \frac{13\,200}{2{,}3\,RT}$
S 22	$= -1{,}58 + \frac{12\,000}{2{,}3\,RT}$
S 15	$= -2{,}117 + \frac{13\,000}{2{,}3\,RT}$
S 12–15	$= -1{,}65 + \frac{11\,500}{2{,}3\,RT}$
S 14	$= -3{,}1 + \frac{11\,400}{2{,}3\,RT}$
S 11,5	$= -3{,}46 + \frac{10\,280}{2{,}3\,RT}$
S 8–9	$= -4{,}43 + \frac{10\,740}{2{,}3\,RT}$
S 7,2	$= -3{,}72 + \frac{9\,200}{2{,}3\,RT}$
S 5	$= -4{,}55 + \frac{9\,500}{2{,}3\,RT}$
C_{43}	$= -4{,}06 + \frac{4\,980}{2{,}3\,RT}$
C_{21}	$= -4{,}2 + \frac{4\,320}{2{,}3\,RT}$
C_{12}	$= -4{,}0 + \frac{2\,900}{2{,}3\,RT}$
C_{10}	$= -4{,}0 + \frac{2\,620}{2{,}3\,RT}$

VI. Das segmentweise Fließen

Man stellt sich das durch eine äußere Kraft bewirkte Fließen einer Flüssigkeit als einen erhöhten Platzwechsel der Molekeln in Richtung dieser Kraft vor. Hierzu müssen sie einen Nachbarn zur Seite schieben, was man energetisch als Überschreiten eine Potentialschwelle beschreiben kann. Die hierfür benötigte Energie ist die im Abschnitt Vc. erwähnte Fließenergie E_{vis}.

Verbindet sich die Molekel mit ihrem Nachbarn durch eine Hauptvalenz, so braucht diese Doppelmolekel zum Platzwechsel das Zweifache der Fließenergie einer Molekel. Für das Fließen einer Makromolekel mit p Kettengliedern müßte also der p-fache Betrag der Fließenergie eines monomeren Kettengliedes aufgewandt werden.

Es ergibt sich aber das eigenartige Ergebnis, welches auch in dieser Arbeit wieder erscheint (s. Abb. 6), daß zum Platzwechsel einer Makromolekel z. B. vom Polymerisationsgrad 2000 nicht das 2000-fache der Fließenergie eines Kettengliedes

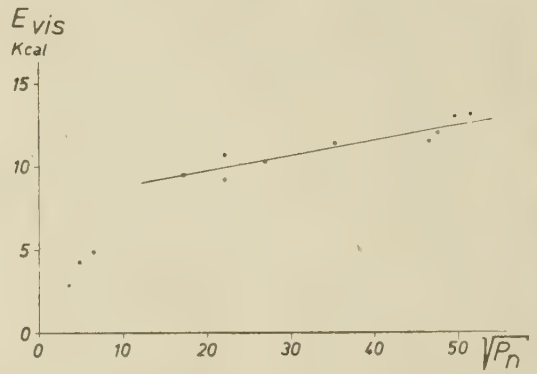


Abb. 6 Fließenergien der Reihe Paraffin-Polyäthylen

benötigt wird, sondern nur etwa der 40. Teil, das sind 50 Potentialschwellenwerte. Zur Erklärung dieses unerwarteten Befunds liegt bisher nur die Segment-Fließtheorie vor. Diese stellt sich die Makromolekel im flüssigen genau so wie im gelösten Zustand als einen stärker geknäuelten Faden vor. Auf Grund der Berechnungen von Kuhn (19) über die Gestalt von Fadenmolekeln in der Lösung nimmt man auch für die lösungsmittelfreie Schmelze eine Proportionalität des mittleren Durchmessers der Molekel mit der Wurzel aus der Kettenlänge an. Beim Fließen soll nun dieser Faden seinen Platzwechsel nicht auf einmal, sondern nacheinander segmentweise vornehmen.

Für die als Beispiel erwähnte Makromolekel vom Polymerisationsgrad 2000 würde dies bedeuten, daß ein aus 50 Kettengliedern bestehendes Fließsegment als kinetische Einheit um eine Kettengliedlänge vorspringt. Dem folgt sodann das nächste Segment und so fort, bis die gesamte Makromolekel um eine Lochstelle weiter gerückt ist. Eine solche Deutung erscheint nicht möglich, denn sie würde in der Kette das Wandern eines Loches erfordern. Eine Fehlstelle von der Größe einer CH_2-Gruppe zerrisse aber die Makromolekel sofort.

Zur Vermeidung dieses „Lochwanderns" als Erklärung könnte man auch annehmen, daß die 50 Segmentglieder harmonikaartig gedehnt würden. Die Atomabstände im Segment müßten sich dann um $^1/_{50}$ vergrößern und der so entstandene Störungsbereich die Makromolekel entlangwandern. Dieser Fließmechanismus ist ebenfalls unwahrscheinlich. Allein zur Dehnung müßten ohne Berücksichtigung der Fließenergie viel erheblichere Kräfte aufgewandt werden, als durch die Schubspannung zur Ver-

fügung stehen, wie die nachfolgende Überschlagsrechnung zeigt. In den molekularen Dimensionen entspricht der Elastizitätsmodul einer Flüssigkeit dem des Festkörpers. Bei Holz beispielsweise ist $E = 2 \cdot 10^5$ kg/cm². Um eine Molekel um $^1/_{50}$ von ihrem Nachbarn zu entfernen, muß daher die Kraft E/50 aufgewandt werden. Das sind etwa $4 \cdot 10^3$ kg/cm²; bei den übrigen Polymeren wird der Wert von der gleichen Größenordnung sein. Die maximale Schubspannung bei der Viskositätsmessung der Polyäthylene betrug aber nur 5 kg/cm². Der große Unterschied beider Werte läßt daher erkennen, daß auch diese Möglichkeit zur Aufrechterhaltung des Segmentfließmechanismus verworfen werden muß.

Hieraus ergibt sich, daß beim Fließvorgang die gesamte Makromolekel als kinetische Einheit ihren Platz wechseln muß. Nur eine Deutung, die dieser Tatsache gerecht wird, darf zur Erklärung der Meßergebnisse verwendet werden. Im folgenden soll versucht werden, eine solche Vorstellung zu entwickeln.

VII. Zustand der „Flüssigkeit mit fixierter Struktur"

Wie in einer früheren Arbeit beschrieben wurde (20), unterscheidet man bei einem Zustand mit fixierter Struktur zwischen

1. dem Zustande mit thermisch fixierter Struktur und
2. dem Zustande mit chemisch fixierter Struktur.

Selbstverständlich ist das nur ein gradueller Unterschied, der aber zur systematischen Betrachtung recht zweckmäßig ist, denn zwischen der thermischen Fixierung durch van der Waalsche Kräfte und der chemischen Bindung gibt es viele Übergänge, wie z. B. die Wasserstoffbrückenbindung. Im Zustand der Flüssigkeit mit thermisch fixierter Struktur ist, wie früher geschildert (14), die Mikro-Brownsche Bewegung der Kettenglieder thermisch angeregt. Infolge der Energieverteilung in einem System haben nicht alle Kettenglieder die gleiche thermische Energie; einige mehr, andere weniger. Die energiearmen sind die thermischen Haftpunkte (21). Nach neueren Vorstellungen (22) muß eine äußerst starke Kopplung der Bewegungen benachbarter Kettenglieder angenommen werden. Diese werden die gleiche Bewegungsrichtung bei nur geringfügig unterschiedlicher Amplitude aufweisen. Das wieder wird zur Ausbildung einer stehenden Welle auf der Makromolekel führen, wenn diese eine gewisse Länge besitzt. Die fluktuierenden Knotenpunkte dieser stehenden Welle sind die Haftpunkte. Sie sind, da äußerst energiearm, platzwechselunfähig und legen die Molekel fest, denn die anderen platzwechselfähigen Kettenglieder sind mit ihnen durch Hauptvalenzen verbunden. Treffen thermische Haftpunkte (Knotenpunkte) von zwei benachbarten Makromolekeln zusammen, dann ergeben sich auf Grund ihres chemischen Aufbaus zwei Möglichkeiten:

Sind die Kettenglieder verschieden z. B. bei Mischpolymerisation oder die gleichbleibenden Bausteine unregelmäßig angeordnet, wie z. B. im Polystyrol (durch die alternierende unregelmäßige Anordnung der Benzolringe), dann bleiben die Haftpunkte ortsfest liegen und fixieren somit die Struktur.

Ist der Aufbau jedoch sehr gleichmäßig, dann kann die Substanz kristallisieren*). Die Haftpunkte bilden den Kristallkeim. Die linken und rechten Nachbarn eines Knotenpunktes unterscheiden sich von ihm nur sehr wenig im Schwingungszustand, sie werden daher zur Weiterkristallisation geneigt sein. Diese kann so lange fortschreiten, wie es die Temperatur und die Verfilzung der Makromolekeln gestattet.

Oberhalb der in einem wenig kristallinen Polymeren noch vorhandenen Einfriertemperatur (bei Polyäthylen ist $T_G = -68°$ C. (25)) wird also die Struktur nicht nur durch Haftpunkte, sondern sogar durch Haftbereiche — Mikrokristallite — fixiert. Der Schmelzpunkt solcher Stoffe ist insofern ein interessanter Punkt, als er diejenige Temperatur angibt, bei der das Maximum der thermischen Energieverteilung sich zu so hohen Werten verschoben hat, und damit die Kristallite wieder zu einer derart verminderten Zahl von Knotenpunkten zusammengeschrumpft sind, daß ihre Zahl für eine Fixierung der Struktur nicht mehr ausreicht. Die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier Haftpunkte auf benachbarten Molekeln ist sehr gering geworden, und die Molekel kann bei der Einwirkung einer Schubspannung ihren Platz wechseln. Es liegt der normale Flüssigkeitszustand vor.

Gleitet nun eine Makromolekel an einer anderen vorbei, dann sind nur die n Knoten-

*) Über die Konstitutionsabhängigkeit der Kristallisation von Hochpolymeren vgl. (23) und (24).

punkte der gezogenen Molekel über die p Potentialschwellen der benachbarten vom Polymerisationsgrad p zu heben. Da n sehr viel kleiner als p ist, erklärt dies, warum die Fließenergie einer äußerst langkettigen Molekel nur ein Bruchteil der infolge des Polymerisationsgrades und der Fließenergie eines Monomeren zu erwartenden Wertes beträgt.

Bei einer bestimmten „Knotenkonzentration" in nicht oder nicht mehr kristallisierten Polymeren ist eine kautschukartige Dehnung ohne Platzwechsel, d. h. ohne Fließen, möglich. Die Knotenzahl darf nicht zu gering sein, damit die Struktur fixiert bleibt, darf aber andererseits auch nicht so groß sein, um das System unbeweglich zu machen. Das ist gerade im Temperaturgebiet der Kautschukelastizität der Fall (21).

VIII. Die Makromolekel als schwingende Saite

Eine mehr quantitative Beurteilung dieses Fließmechanismus läßt sich dadurch erreichen, daß man die Anzahl n der Knotenpunkte einer schwingenden Molekel und ihre Abhängigkeit von der Kettenlänge berechnet. Hierzu kann man die Molekel als eine schwingende Saite ansehen, deren Spannung kettenlängenabhängig ist. Diese läßt sich folgendermaßen erklären: Die Makromolekel ist unterhalb der Einfriertemperatur im Verbande der übrigen bei fixierter Konfiguration eng eingeschlossen. Setzen an der Einfriertemperatur die Drillschwingungen ein, dann können infolge der dichten Packung nicht sämtliche möglichen Grund- und Oberschwingungen ausgebildet werden. Die durch die Entfernung der Nachbarmolekeln festgelegte Grenzamplitude schneidet vom möglichen Schwingungsspektrum Grundschwingungen ab, denn je höher die Ordnung der Oberschwingung, desto kleiner ist ihre Amplitude. Zusammen mit der gehemmten Aufrollmöglichkeit werden daher in Abhängigkeit von der Kettenlänge zunehmend Grundschwingungen unterdrückt. Die unterhalb der Einfriertemperatur infolge der zu groß angewachsenen Relaxationszeit vorhandene Spannung bleibt auch im Zustandsgebiet der Flüssigkeit mit fixierter Struktur erhalten, odwohl ihre Ursache jetzt kinetischen Ursprungs ist. Es erscheint sinnvoll anzunehmen, daß diese kinetische Spannung angenähert proportional zur Kettenlänge zunimmt. Natürlich wird diese lineare Abhängigkeit nur für einen gewissen Längenbereich zutreffen, denn die Kette muß einerseits eine bestimmte Mindestlänge besitzen, damit sich eine stehende Welle auf der Molekel ausbilden kann, andererseits wird bei sehr großer Kettenlänge ein Grenzwert erreicht werden.

Nach der Schwingungslehre beträgt die Knotenzahl

$$n = 2\,l/\cdot\lambda \qquad (8)$$

Da andererseits

$$\nu = c\,\lambda = \frac{1}{2\,l}\,(S/\varrho)^{1/2} \qquad (9)$$

ist, ergibt sich

$$n = \frac{1}{c}\,(S/\varrho)^{1/2}$$

l = Saitenlänge
λ = Wellenlänge
ν = Frequenz
S = Spannung
ϱ = Dichte
P = Polymerisationsgrad
c = Wellengeschw.

Bei Voraussetzung einer linearen Abhängigkeit der Spannung von der Kettenlänge erhält man

$$n = \frac{k}{c\,(\varrho)^{1/2}}\,(P)^{1/2} \qquad (10)$$

Zur Weiterbewegung der Kette muß eine ihren n Haftpunkten entsprechende Fließenergie aufgewendet werden. Aus der Viskositätsformel

$$\log \eta = A + E_{vis}/2{,}3\,R\,T \qquad (5b)$$

wird deshalb

$$\log \eta = A + n\,E_{vis\ Haftst.}/2{,}3\,R\,T \qquad (11)$$

Setzt man für n, die Knotenzahl, den Ausdruck (10) ein, so ergibt sich abschließend

$$\log \eta = A + \frac{E_{vis\ Haftst.}}{2{,}3\,R\,T}\,\frac{k}{c\,(\varrho)^{1/2}}\,(P)^{1/2} \qquad (12)$$

Die Viskosität ist eine Funktion der Kettenlänge und der Temperatur. Bei gleichen Temperaturen besteht der vor der Wurzel stehende Ausdruck lediglich aus Konstanten, und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$\log \eta = A + B\,(P)^{1/2} \qquad (13)$$

Das ist aber die von Flory (loc. cit. (17)) empirisch aufgestellte Funktion für die Molekulargewichtsabhängigkeit der Schmelzviskosität.

Die derart abgeleitete Formel (12) wird durch die Untersuchung der Abhängigkeit sowohl der Viskosität als auch der Fließenergie vom Molekulargewicht bei den Polyäthylenen bestätigt. Setzt man in Gleichung (11) die Ausdrücke (6) und (7) für E_{vis} und A ein und formt sie entsprechend um, so erhält man

$$\log \eta = (8{,}0 + 0{,}088\,(P)^{1/2})\left(1 + \frac{1000}{2{,}3\,R\,T}\right) - 14 \qquad (14)$$

Wählt man die Temperatur von 130° C = 403° K, so müßte die empirische Gleichung (2) erhalten werden. Tatsächlich ergibt sich

$$\log \eta_{130^\circ} = -1{,}7 + 0{,}136\,(P)^{1/2} \quad \text{oder} \qquad (15)$$

$$\log \eta_{130^\circ} = -1{,}7 + 0{,}0364\,(M_n)^{1/2} \qquad (15a)$$

Ein Vergleich der Formel (15a) mit der empirisch gefundenen Gleichung (2) ergibt eine äußerst befriedigende Übereinstimmung.

Aus dem gemessenen Wert der Fließenergie berechnet sich die Zahl n der Haftstellen zu

$$n = \frac{E_{vis\ Kette}}{E_{vis\ Haftstelle}} = \frac{E_{vis\ Kette}}{250\ \text{cal}}$$

denn die Haftenergie einer CH_2-Gruppe beträgt 250 cal (19). Die Haftstellenzahl n bei den verschiedenen Polymeren und ihr Abstand z voneinander ist der Tabelle (1) zu entnehmen.

Aus dem Verlauf der Fließenergiekurve Bild (6) läßt sich die untere Grenze derjenigen Kettenlänge abschätzen, oberhalb derer die Eigenschaften der Stoffe vom Fließvorgang aus beurteilt als „typisch makromolekular" bezeichnet werden können. Die Grenze liegt dort, wo die Werte von E_{vis} stärker als nach dem Wurzelgesetz abzufallen beginnen. Das ist unterhalb von C_{100} der Fall und bestätigt die seit langem bekannte technische Erfahrung, daß man nur oberhalb von C_{100} von einem Hochpolymeren sprechen kann.

Vorbedingung für die Anwendung des Saitenmodells ist, daß die Kette lang genug ist, um die Ausbildung einer stehenden Welle zu gestatten und daß die Kettenspannung eine lineare Funktion des Polymerisationsgrades ist. Das scheint bei den unsubstituierten linearpolymeren Polyestern angenähert der Fall zu sein (17).

Polystyrol und Polyisobutylen (26) erfüllten anscheinend diese Bedingung nicht, vielleicht wegen ihrer seitlichen Substituenten.

IX. Größe des Platzwechselvolumens

Nach der Theorie von Eyring (18) ist in der Größe A der allgemeinen Viskositätsformel (5b) das Platzwechselvolumen enthalten. Es ist

$$A = \log \frac{N\,h}{V} \qquad \text{h} = \text{Plancksche Konstante} \qquad (16)$$

$V/N = \lambda_1\,\lambda_2\,\lambda_3$ ist dasVolumen, um das sich die Molekel bei einem Platzwechsel weiterbewegt. Aus Tab. 2 läßt sich entnehmen, daß in der Reihe: n-Paraffine — Polyäthylene bis zu einem Polymerisationsgrad von P = 730 (M_n = 10200) im Mittel A = — 4 beträgt. Das Gleichbleiben dieses Wertes bedeutet, daß die Makromolekel, unabhängig von ihrer Länge, stets um den gleichen Betrag weiterrückt.

Bei einem Vergleich des aus dem Mittelwert A = — 4 berechneten Platzwechselvolumens V_{vis} mit dem von Bunn (2) röntgenographisch bestimmten Rauminhalt einer Paraffin-CH_2-Gruppe ergeben sich folgende Werte

$$V_{vis} = 65 \cdot 10^{-24}\ cm^3$$

$$V_{-CH_2-\ (Bunn)} = 23 \cdot 10^{-24}\ cm^3$$

Ihre größenordnungsmäßige Übereinstimmung beweist die Richtigkeit der Annahme, daß sich im geschmolzenen Zustande bei einem Fließschritt die Polyäthylenmolekel um eine Kettengliedlänge, eine CH_2-Länge, weiterbewegt. Aus der Abnahme des Wertes der Größe A bei sehr großen Molekulargewichten lassen sich noch keine definitiven Schlüsse auf eine Änderung des Platzwechselvolumens ziehen.

X. Scheinviskositäten im Bereich mit fixierter Struktur

Bei einigen Proben (S 5, M_n = 4080; S 22, M_n = 31600; S 15, M_n = 34300) wurde versucht, den Übergang von der echten Schmelze in die mit fester Phase (den kristallinen Bereich) versetzte Flüssigkeit mit fixierter Struktur durch Messen der Viskosität zu verfolgen.

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse. Unterhalb des im Abschnitt Vb. definierten Schmelzpunktes sind für die Viskosität keine Gleichgewichtswerte mehr zu erzielen. Meßpunkte, die gleich zu Beginn der Messung erhalten werden, liegen in der Fortsetzung der Kurve des Flüssigkeitsgebietes. Beim Andauern der Scherbeanspruchung steigen die Viskositätswerte jedoch an, bis schließlich das Viskosimeter nur noch äußerst geringe Dehnungen anzeigt. Das ist auf das Wachstum der Haftstellen zu Haftbereichen infolge der beginnenden Kristallisation zurückzuführen, denn bei einem nicht kristallisierbaren Polymeren setzt sich die Viskositätstemperaturkurve ihrem Temperaturverlauf in der Flüssigkeit entsprechend in das Gebiet mit fixierter Struktur (14) fort. Die Mikrokristallite vernetzen bereits bei einem geringen Prozentsatz physikalisch die Makromolekeln und hindern sie völlig am gegenseitigen Abgleiten. Beim Fehlen von kristallisierten Bereichen ist ein wenn auch sehr geringfügiges Abgleiten im Zustand mit fixierter Struktur noch möglich, wie der sog. „kalte Fluß" be-

weist. Volumenmessungen ergaben, daß zur Festlegung des gesamten Systems etwa 5% kristalliner Substanz notwendig sind. Bei der diesem Kristallisationsgrad entsprechenden Temperatur gibt die nur locker vernetzte Substanz anfangs noch leicht nach. Diese Scheinviskosität liegt in der Nähe des Flüssigkeitswertes, da sich die Kristallitvernetzung noch nicht bemerkbar macht. Beim Andauern der Verformung wird das Netz immer gespannter, bis schließlich die Maschen zugezogen werden. Ein Platzwechsel ist nur dann noch möglich, wenn die Makromolekel sozusagen durch die kristallinen Bereiche hindurchgezogen wird. Dies ist infolge der schwachen gegenseitigen Bindung (19) im Paraffinkristall möglich, geht aber nur sehr langsam — die Viskosität ist entsprechend groß, 10^{11} bis 10^{16} Poise —, je nach der Kettenlänge.

Wie bereits erwähnt, sind die Kristallbindekräfte bei Paraffinen verhältnismäßig gering. Schert man daher die teilweise kristallisierte Flüssigkeit mit fixierter Struktur wenige Grade unterhalb der Schmelztemperatur, wenn der kristalline Anteil noch gering ist, mit größeren Scherkräften, so werden die Kristallite zerstört. Man erhält einen Viskositätswert, der ebenfalls dem der amorphen Phase entspricht. Läßt man die Probe anschließend unbeansprucht kurze Zeit ruhen, so bilden sich die Kristallite neu; der Vorgang ist reversibel.

Es kann auch der Fall eintreten, daß zwar die Belastung groß genug ist, um die Kristallite zu zerstören, aber andererseits sie sich rasch zurückbilden, so daß ein scheinbarer Gleichgewichtszustand vorhanden ist, einen Zwischenwert zwischen den Extremen ergebend. Man mißt also je nach der Meßmethodik einen anderen Wert, ein Newtonsches Fließverhalten ist nicht mehr vorhanden, da die Deformation nicht mehr streng linear der Schubspannung ist. Aus diesem Grunde darf nicht von echten Viskositäten gesprochen werden, es ergeben sich lediglich Scheinviskositäten. Aus Messungen mit stets gleichartiger Belastung ließe sich feststellen, wie diese Werte von der Kettenlänge abhängen. Da hier nur drei Beispiele gemessen wurden, läßt sich lediglich abschätzen, daß diese Scheinviskositäten mit der Kettenlänge zunehmen.

Zusammenfassung

Von 9 unfraktionierten Polyäthylen vom mittleren Molekulargewicht 4000—38000 werden die Schmelzviskositäten im Temperaturbereich von 110—160° C gemessen. Dem entspricht ein Viskositätsintervall von 10^5 bis 3 Poise, was die Benutzung zweier Viskosimetertypen erfordert. Es wird das Vogel-Ossag- und das Rotationsviskosimeter nach Umstätter verwandt und eine Kongruenz der absoluten Meßwerte in einem Überschneidungsintervall als Beweis für die Anschlußfähigkeit der Werte der einen Apparatur an die andere betrachtet.

Die Isotherme von 130° C, welche die Molekulargewichtsabhängigkeit der Schmelzviskosität beschreibt, lautet

$$\log \eta_{130^\circ} = -1{,}54 + 0{,}035\,(M_n)^{1/2}$$

Aus der Volumen-Temperaturkurve wird eine Schmelzpunktstemperatur definiert und als übereinstimmender Zustand der homologen Reihe angesehen. Die Schmelzpunktsviskosität ergibt sich zu

$$\log \eta_F = -1{,}206 + 0{,}0351\,(M_n)^{1/2}$$

Bei einigen Proben wurde der Übergang: fest/flüssig an Hand der Viskosität messend verfolgt. Es zeigte sich eine sprunghafte Änderung des Kurvenverlaufes.

Dieses Verhalten bei dem Übergang aus dem Bereich der echten Schmelze in den der Flüssigkeit mit fixierter Struktur läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß auf den Makromolekeln durch die thermische Energieverteilung Schwingungen angeregt werden, deren Knoten als Haftpunkte wirken. Oberhalb der Schmelztemperatur ist die Substanz echt geschmolzen, die Konzentration der Haftpunkte ist gering. Bei der Abkühlung unter den Schmelzpunkt nimmt sie zu, es erfolgt der Übergang zur Flüssigkeit mit fixierter Struktur. Ist die Substanz kristallisationsfähig, so werden die Haftpunkte zu Kristallkeimen.

Zur Erklärung der verhältnismäßig geringen Fließenergie von Hochpolymeren wurde bisher die Segmentfließtheorie herangezogen. Eine eingehende Diskussion beweist die Unmöglichkeit eines segmentweisen Fließens und zeigt andererseits, wie die Vorstellung der Makromolekel als schwingender Saite den Ergebnissen besser gerecht wird. Mit Hilfe eines einfachen Ansatzes läßt sich eine Beziehung ableiten, die zusammen mit der Funktion der Kettenlängenabhängigkeit der Fließenergie befriedigend genau die Werte der 130°-C-Isotherme angibt. Bestätigt wird das Saitenmodell durch den konstanten Wert des Platzwechselvolumens der homologen Paraffinreihe.

Abschließend wird darauf hingewiesen, daß die im Bereich der Flüssigkeit mit fixierter Struktur gemessenen hohen η-Werte nur Scheinviskositäten sind, die von der Vorbehandlung und Belastung der Stoffe abhängig sind. Es scheint jedoch, als ob die unter gleichen Bedingungen und Temperaturen gemessenen Werte mit der Kettenlänge zunehmen.

Literaturverzeichnis

1) Ueberreiter, K., H. J. Orthman, G. Sorge, Die Makromol. Chemie (im Druck).

2) Bunn, C. W., T. C. Alcock, Trans. Far. Soc. **41**, 317 (1945).

3) Trillat, J. J., C. R. **230**, 1522 (1950).

4) Hunter, E., G. W. Oaks, Trans Far. Soc. **41**, 49 (1945).

5) Raine, M. C., R. B. Richards, H. Ryder, Trans. Far. Soc. **41**, 56 (1945).

6) Hermans, P. H., Kolloid-Z. **120**, 3 (1951).

7) Krimm, S., V. A. Tobolsky, J. Pol. Sci. **7**, 57 (1951).

8) Cross, L. H., R. B. Richards, H. A. Willis, Trans. Far. Soc. Dis. **9**, 235 (1951).

9) Hopff, H., S. Göbel, R. Kern, Makrom. Chemie **B 4**, 240 (1950).

10) Umstätter, H., Kolloid-Z. **102**, 232 (1943).
11) Ueberreiter, K., H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **123**, 84 (1951).
12) Umstätter, H., Koll. Beih. **39**, 265 (1934).
13) Jenckel, E., Z. El. Chemie **43**, 796 (1937).
14) Ueberreiter, K., ZS. Phys. Chem. **A 45**, 261 (1940).
15) Maibauer, A. E., C. S. Myers, Trans. El. Ch. Soc. **90**, 341 (1946).
16) Dienes, G. J., H. F. Klemm, J. Appl. Physics **17**, 458 (1946).
17) Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc. **62**, 1057 (1940).
18) Kauzmann, W., H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. **62**, 3113 (1940).
19) Ewell, R. H., H. Eyring, J. Chem. Physics **5**, 726 (1937).
20) Ueberreiter, K., G. Kanig, J. Chem. Physics **18**, 399 (1950).
21) Ueberreiter, K., Kautschuk **19**, 11 (1943).
22) Ueberreiter, K., S. Nens, Kolloid-Z. **123**, 92 (1951).
23) Würstlin, P., Z. angew. Physik **2**, 131 (1950).
24) Jenckel, E., H. Wilsing, Z. El. Chem. **53**, 4 (1949).
25) Boyer, R. F., R. S. Spencer, J. Appl. Physics **15**, 398 (1944).
26) Fox, Th., P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2384 (1948).

Der Deutschen Forschungshochschule verdanken wir die Ermöglichung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, Herrn Professor Dr. H. Hopff für die Präparate aus der BASF Ludwigshafen.

Mahlen

Von B. Waeser (Elmshorn b. Hamburg)

(Eingegangen am 20. Februar 1952)

I. Theorie und Allgemeines

Bezeichnet man den Quotienten aus Nutzarbeit und insgesamt aufgewendeter Arbeit als Energie-Wirkungsgrad von Zerkleinerungsmaschinen, dann sieht man, daß er erschreckend gering ist, beträgt er doch nach F. A. Henglein (1) etwa 1%, nach B. Waeser (2) 0,5—1,3% und nach Mitteilungen bei J. A. Perry (3) 0,06—1%. In letzterem Fall sind nach Martin (4) und Gaudin (5) die theoretischen Werte der Oberflächenenergie von Quarz als Vergleichsbasis gewählt worden. Auf Grundlage von thermischen und ähnlichen Messungen ergeben sich Mahlwirksamkeiten von 6—25 Prozent und mehr (6). Schließlich hat man in USA. auch Wirksamkeitskoeffizienten als Verhältnis des Kraftaufwandes (ft. — lb/min oder PS) zur neuentstandenen Oberfläche (sq. ft/min) bzw. zum Stundenausbringen in Tonnen abgeleitet und für erstere z. B. bei Kupfererzen, Portlandzementklinkern, Petrolkoks sowie Pyrit 0,02 bis 0,05 bzw. für letztere bei harten bis mittelharten Mineralien 0,02—0,1 gefunden. Trotz der so ungünstigen Energieausbeute muß man sich technisch der Zerkleinerungsmaschinen aus dem einfachen Grunde bedienen, weil sie sich gegenüber dem Handbetrieb durch ungleich größere Zeitleistungen auszeichnen. Bei der gewaltigen Verbreitung der Zerkleinerungsmaschinen ist die gesamte Energiemenge, die ihr Betrieb erfordert, derart beträchtlich, daß schon kleinste Verbesserungen sehr erhebliche Kosteneinsparungen bedingen müssen. Bekannt ist in dieser Beziehung der Befund von C. Mittag (7), der eine Wirkungsgradsteigerung bei Rohrkugelmühlen in Höhe von 20—25% bereits dadurch zu erzwingen vermochte, daß er den Kugelfüllungsgrad von 40—50% auf 20% des Raumes verkleinerte oder daß er den inneren Wärmestau durch Trennwandeinbau herabdrückte.

Um das Interesse der Leser zu wecken, sei deshalb ein kurzer Überblick über einige der neuesten Veröffentlichungen vorangestellt, die immer wieder auf die klassischen Gesetze von Rittinger (1867) und Kick (1885) zurückgreifen.

So ist eine Notiz von A. Smekal (8) über den Reaktionsbeginn bei Umsetzungen zwischen festen Phasen für das vorliegende Thema wichtig, weil Smekal auf die unmittelbar an den spurziehenden Rauhigkeiten der Teilchen auftretenden elastischen Spannungen hinweist und zeigt, daß die aufgewendete mechanische Arbeit zumeist in Wärme umgewandelt wird. Smekal (9) weist weiter an Betrachtungen über die mechanischen Festigkeitseigenschaften von Kunststoffen nach, daß Mikrostrukturen und Bruchfortpflanzungsgeschwindigkeiten für diese Vorgänge von erheblicher Bedeutung sind. Für den Sonderfall der sich beim Mahlen von Getreidemehlen findenden gepreßten und beschädigten Stärkekörner hat P. Pelshenke (10) festgestellt, daß die Teilchengröße von Grieß zum Kuchenmehl von 500 auf 50μ abnimmt. Backtechnisch wirken sich die beschädigten Stärkekörner, die durch Pressen, Schneiden oder Kratzen an der Oberfläche oder durch innere Pressung entstehen können, sehr ungünstig aus. Verantwortlich dafür ist vor allem der Walzendruck besonders bei zu tiefer Walzenführung.

W. Anselm (11) hat ein „Kornaufbaublatt mit logarithmischer und doppeltlogarithmischer Einteilung" entwickelt und eine Gleichung abgeleitet, die u. a. über die wesentlichen Feinanteile eines Mahlguts Auskunft gibt. Bei Feinmahlung ergibt sich ein Optimum des Wirkungsgrades z.B. für Zement bei 7,5% Rückstand auf dem Sieb 0,09 und für Kohle bei 7,5—20% Rückstand. Der Wirkungsgrad bei Feinmahlung beträgt für Zement (7,5% Rückstand) 0,64% und für Kohle 2,36%, bei Grobzerkleinerung, die ausnahmslos ungünstiger liegt, dagegen nur 0,22—0,26%. Ein Beitrag von E. Podszus (12) hat die physikalischen Vorgänge der Metallzerkleinerung in Schlagkreuzmühlen und weitere Mahlvorgänge zum Gegenstand. Der Energieverbrauch der ersten Art von Mühlen ist zwar wesentlich geringer als jener von Pochwerken, trotzdem liegt ihr Wirkungsgrad im Vergleich zu dem aus den Kohäsionskräften bzw. aus der Verdampfungswärme des Eisens berechneten theoretischen Kraftbedarf unter 0,1%. Bei Durchsatz von elastischen Stoffen in rasch laufenden Schlägermühlen können Teilchengeschwindigkeiten erreicht werden, die wesentlich über der Anfangsgeschwindigkeit der Schläger liegen, was die Zerkleinerung durch gegenseitigen Abrieb stark fördert.

Unter Bezugnahme auf J. A. Perry (3) und auf Grund eigener Eindrücke gibt H. Miessner (13) einen Überblick über einige neuere Entwicklungen in USA, wobei er besonders auf das Jet-Prinzip (Fluid Energy) eingeht, das die Prallwirkung unter Beschleunigung des Mahlgutes mittels im Mahlraum expandierender Gas- oder Dampfstrahlen (Strahlmühle) ausnutzt. Zu den bekannten Typen dieser Mikronizers, Reductionizers, Blaw-Knox Jet Pulverizers bzw. Fluid Energy

Reduction Mills rechnet noch der Flash Pulverizer (Nozzle Pulverizer) hinzu, der das Gut aus einem Gasstrom hohen Druckes in einen solchen niedrigeren Druckes übertreten läßt. Die Patentlage und der hohe Preis dieser höchst wirksamen Jet-Mühlen ist ihrer Einführung bei uns bisher hinderlich gewesen. Der Treibmittelbedarf (z. B. 4,1 Nm^3 Preßluft von 7 atü für 1 kg Schädlingsbekämpfungsmittel) hält sich in erträglichen Grenzen. Die erzielten Feinheiten in μ sind nach der Siebanalyse sehr beträchtlich:

Ceylon-Graphit 2,
Kryolith 3,
Kalkstein 3,5
Talkum 2—6,5
Silikagel 5,5
Schwerspat 3,5,
Bituminöse Kohle 2,
Kopalharz 5,
Wolframerz 5,5
Schwefel 3,5
Schädlingsbekämpfungsmittel 5—6
Sulfonamide 2—3,
Kalomel 2—3,
Milchalbumin 9—10,
Phenolharzpreßlinge 5,
Titanweiß 1,
Eisenoxyd 2—3

W. Mialki (14) setzt sich mit der Zerkleinerung von Weichstoffen der Lebensmittelverarbeitung im Fleischwolf, im Kutter, in den Reib- bzw. Schnitzelmaschinen und in der Kolloidmühle auseinander. Der Fleischwolf ist seit etwa 100 Jahren, der Kutter seit ungefähr 50 Jahren konstruktiv unverändert geblieben. Bei ersterem liegt der Wirkungsgrad des Förderschneckenteils zwischen 50 und 90%, aber schon der Zahlenwert des viel beträchtlicheren Energieverlustes im Schneidsatz selbst ist unbekannt. Hinsichtlich der versuchten Durchrechnung der sonstigen Zerkleinerungsprozesse ergeben sich noch weit größere Schwierigkeiten, da Elastizität, Grenzschichtvorgänge, Viskosität, Schubspannungen, Strukturänderungen, Quellungsdrucke, Koagulationen usw. oft von maßgebendem Einfluß sind. Der wissenschaftlichen Kolloidchemie erschließt sich auf diesen Gebieten ein weites und wichtiges Betätigungsfeld; denn die Ermittlung der meisten dieser Stoffwerte steckt noch völlig in den Anfängen. Aus dem Symposium über Pulvermetallurgie (15) von G. F. Hüttig und R. Kieffer zeigt der erstgenannte Autor (16), daß z. B. in einer Kugelmühle kleine Kugeln besser im Bereich kleiner, dagegen große Kugeln besser in dem großer Körner mahlen. Immer wird schließlich ein Endzustand erreicht, bei dem die Teilchenzerkleinerung mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgt, mit der sich die Teilchen durch Verschweißung oder Rückkondensation (17) wieder vergrößern. Da die Lage dieses Gleichgewichts von der Beschaffenheit und der Arbeitsweise der Mühle abhängen muß, wird deren Kennzeichnung etwa durch ein Zerreibungspotential nahegelegt.

W. v. Engelhardt (18) erörtert zunächst die Beziehungen zwischen Schleif- und Zerreißfestigkeiten und entwickelt daraus eine Modellvorstellung für den Schleifvorgang. Die Änderung der spezifischen Grenzflächenenergie ruft eine verhältnismäßig größere Änderung der Schleiffestigkeiten hervor, die deshalb eine besonders empfindliche Methode darstellt, Grenzflächenenergie relativ zu messen. Die technische Bedeutung aller dieser Untersuchungen für die Steigerung des Nutzeffektes bei der Zerkleinerung fester Stoffe ist erheblich.

Besonders im Auslandsschrifttum (19) wird darauf hingewiesen, daß der Zusatz von Hilfszuschlägen auch beim trockenen Mahlen sehr gute Dienste leisten kann (Mengen z. B. 0,03—0,07%). Stoffe dieser Art sind Arylalkylsulfonsäure (RDA) oder Gemische aus Triäthanolaminsalzen und Kalziumligninsulfonat (TDA) oder Aktivkohle bzw. Aluminiumstearat bzw. Glyzerole (für Zement) oder Ammonsalze bzw. Harnstoff (für Graphit) oder Ölsäure (für Zinkblende). In dieser Richtung empfehlen sich nicht allein technische Versuche, sondern auch kolloidchemische Forschungen, da die Zusätze sich nicht nur hinsichtlich der Feinheiten der erzielten Produkte, sondern auch hinsichtlich der Energieausbeute der Mahlprozesse vorteilhaft auswirken.

II. Deutsche Patente

Von den sehr zahlreichen Patenten, die sich in den verschiedensten Patentklassen finden, werden insbesondere diejenigen aus der Klasse 50 näher, die übrigen nur in einigen Hauptrepräsentanten berücksichtigt.

Eine Naßmühle nach DRP. 739/1877 zeichnet sich dadurch aus, daß sie mit Exzenterscheiben ausgerüstet ist. Auch ein Mahlgang gemäß DRP. 4156/1878 bevorzugt die exzentrische Aufhängung des Läufersteines. Das DRP. 8616/1879 bezieht sich auf eine Schrotmühle mit radialen Stahlmessern und Siebeinsätzen. Im DRP. 10091/1879 wird angegeben, Mühlsteine mit eingegossenen Nuten zu verwenden. Die DRP. 13472/1880 und 16393/1881 benutzen Läufermahlkränze mit Ringen. Eine Scheibenmühle mit Exzenterflächen wird vom DRP. 21928/1882 beansprucht, während das DRP. 41425/1887 eine Stellvorrichtung mit Schneckenradantrieb für Mühlsteine behandelt. Im DRP. 136661/1901 wird eine Kugelmühle mit Drehkegeleinsatz beschrieben. Die DRP. 204759 und 206731, beide von 1907, haben eine Feinmühle für verschiedene Mahlungen zum Gegenstand. Vom DRP. 339865/1920 wird ein Räumer für Kleinmühlen beansprucht. Das DRP. 475015/1925 erstreckt sich auf eine Mühle mit umlaufenden und nichtumlaufenden Mahlkörpern, die achsial nachgiebig angeordnet sind. Eine Vorrichtung zum gleichmäßigen Annähern des festliegenden Mahlsteines an den Läuferstein bildet den Gegenstand des DRP. 501795/1929, während im DRP. 626999/1934 eine Kardanaufhängung für Mühlsteine geschildert wird.

Die nach DRP. 9383/1879 gebaute Zerkleinerungsmaschine verwendet rotierende Hämmer. Gegenläufig rotierende Schläger bilden das Kennzeichen einer Mühle gemäß DRP. 12388/1880. Einzelheiten einer Desintegrator-Schlagstiftenmühle werden in dem DRP. 15728 und 19482, beide von 1881, näher beschrieben. Für einen Schrotgang nach DRP. 26977/1883 sind rotierende Schlagleisten und gezahnte Mahlringe kennzeichnend. Es erscheint praktisch, die Auslaßöffnungen von Schleudermaschinen regelbar zu machen (DRP. 43848/1887). Im DRP. 70412/1891 wird empfohlen, kreisende Rosttrommeln mit umlaufenden Haken oder Hämmern auszurüsten. Die nach Angaben im DRP. 76813/1892 gebauten Schleudermühlen weisen Gehäuse mit elastisch gelagerten Schlagleisten auf. Die DRP. 81434/1894 und 94605/1896 sind durch Verwendung von Schlägernaben mit 2 Scheiben gekennzeichnet. Auch nachstellbare Mahlbahnen finden in Schleudermühlen Anwendung (DRP. 105777/1897). Der Rost einer Schlagkreuzmühle liegt dem DRP. 142396/1902 zufolge in einer Art Schublade. Die nach DRP. 152085/1903 gebaute Schleudermühle zeichnet sich durch gelenkig zwischen Scheiben auf Antriebswellen befestigte Schläger aus, während die Schläger nach DRP. 182178/1906 in der Schlagrichtung aufgewölbt ausgeführt sein sollen. Das DRP. 201928/1907 betrifft eine Schlagkreuzmühle, in der sich verschieden lange Schlägerkreuze nebeneinander befinden. Gemäß DRP. 249566/1911 legt man in Brechmühlen besonderen Wert auf die Ausstattung der Hammergelenkteile. Für eine Hammermühle nach

DRP. 255716/1912 ist kennzeichnend, daß der Boden aus 2 geneigten Rosten besteht. Das DRP. 268127/1912 erstreckt sich besonders auf die Entlüftung von Mühlen. Vom DRP. 306895/1917 wird eine Hammermühle beansprucht, in deren Aufgabetrichter eine Zerschneidevorrichtung eingebaut ist. Für die Schlägermühle nach DRP. 340733/1918 ist kennzeichnend, daß 2 oder mehrere drehbare Hammersätze Verwendung finden. Eine Mühle mit unten federnd gehaltenen Brechschwingen wird in den DRP. 372154 und 372105, beide von 1921, beschrieben. Die DRP. 387995 und 409874, beide von 1923, behandeln eine schnellaufende Mühle, in der die Federarmkräfte den Zentrifugalkräften entgegen wirken. Haltevorrichtungen für die Hammerköpfe der Schlagkörper bilden den Inhalt des DRP. 464847/1926, während sich das DRP. 504160/1928 auf eine Schlagscheibe mit schwingbar befestigten Schlägern bezieht. Die Mahlbahn einer Hammermühle nach DRP. 521239/1930 wird durch besondere Lenker getragen. Ein Aufgaberost des Hammerbrechers gemäß DRP. 547151/1931 besteht aus Rostbalken. Die Hämmer können auch mit auswechselbaren Köpfen ausgestattet werden (DRP. 572303/1932). Von DRP. 647077/1936 wird eine mehrreihige und vom DRP. 648754/1937 eine sieblose Schlägermühle beansprucht. Das DRP. 662128/1937 bezieht sich auf Hammermühlenachsen in Schlägernabenbuchsen. Eine Schlägermühle mit mehreren Schlägerkreisen und Bolzensicherungen bildet den Inhalt der DRP. 655957 und 671396—7, sämtlich von 1937. Eine selbstlüftende Schlägermühle wird im DRP. 681630/1938 beschrieben. DRP. 699858/1938 bezieht sich auf Wellenabdichtungen, DRP. 703535/1939 auf auswechselbare Bolzen und DRP. 751888/1942 auf eine Schlägermühle mit Wasseranschlüssen und Abflußrinnen im Mühlensumpf.

Das DRP. 1291/1877 betrifft eine Tangential-Schleudermaschine. Für das DRP. 26515/1883 ist kennzeichnend, daß in der Schleudermühle mit zickzackförmigem Durchgang des Mahlgutes gearbeitet wird. Das DRP. 28859/1884 behandelt eine Zerkleinerungsvorrichtung mit Wurftüllen und das DRP. 484209/1928 eine solche mit einer schnellumlaufenden Scheibe, die Vorsprünge aufweist. Die Fliehkräfte werden gemäß DRP. 564734/1931 dadurch wirksam gesteigert, daß 2 um eine gemeinsame Achse entgegen umlaufende Hohlkegel benutzt werden. Für die Mühle gemäß DRP. 689659/1939 ist die Anordnung einer waagerechten Trommel und eines Schleuderrades kennzeichnend. Nach DRP. 702864/1937 finden schnellumlaufende Hohltrommeln Anwendung.

Eine Schlagstiftmühle bildet den Inhalt des DRP. 591968/1930. Die Fliehkraftmühle gemäß DRP. 603865/1933 will ohne Hilfsgebläse einen Luftstrom erzeugen. Das DRP. 612790/1932 bezieht sich auf eine Zahnscheibenmühle. Waagerecht angeordnete Mahlscheiben werden durch besondere Einrichtungen gekühlt (DRP. 641692/1935). Das DRP. 645285/1934 steckt sich das Ziel, den Ausbau von Zähnen bei Zahnscheibenmühlen zu erleichtern.

Eine nach DRP. 442240/1924 konstruierte Mühle zeichnet sich durch die Verwendung von 2 Mahlscheiben bei zentraler oder tangentialer Mahlguteinführung aus. Im DRP. 504890/1927 ist eine Mahlanlage mit Schläger-, Schleuder- oder Schlagstiftenmühle angegeben. Auf letztere Mühlenart beziehen sich auch die DRP. 542507/1930 und 560082/1931, die im Einzelnen ein System von gegenläufig schnell bewegten Stiftscheiben bzw. gebläseflügelartige Vorrichtungen beschreiben. Das DRP. 236422/1910 bezieht sich auf rotierende Schleuderscheiben, das DRP. 292830/1915 auf einen Dismembrator mit 2 gegenläufigen Stiftscheiben und das DRP. 329626/1919 auf einen Mahlring für Schlagkreuzmühlen. Im DRP. 45780/1888 wird eine Bolzenmühle und im DRP. 152849/1903 die Verstellung der Prallflächen in Schleudermühlen beansprucht. Bei dem DRP. 33185/1885 ist interessant, daß ein und dasselbe Mahlgut wiederholt eingesetzt werden soll. Schlagstiftenmühlen werden gemäß DRP. 2325/1877 unter Luftabschluß, gemäß DRP. 4425/1878 mit konischen Stiftscheiben, gemäß DRP. 11764/1879 mit luftdichten Rumpfanschlüssen und gemäß DRP. 28949/1884 mit 2 vertikalen Schleuderscheiben betrieben bzw. ausgerüstet.

Eine nach DRP. 667972/1937 gebaute Schlagstiftenschleudermühle ist durch die Verwendung von 2 gegenläufigen Stahlkörben gekennzeichnet. In der Zahnscheibenmühle nach DRP. 683672/1938 liegt ein Ring mit Zähnen und mehreren Schneidkanten, während eine Stiftmühle nach DRP. 709298/1940 besondere Kühlwasserräume aufweist.

Vom DRP. 757/1877 werden Mühlen beansprucht, in denen ein Gußeisenlochzylinder auf einer Achse bewegt wird. Für eine Kugelmühe nach DRP. 71916/1892 ist die Anordnung des Mahlguteinlaufes kennzeichnend. Die Zerkleinerungsmaschine des DRP. 108721/1899 zeichnet sich durch einen oberen Mahlkonus vor ähnlichen Konstruktionen aus. Kreisringförmige Mahlbahnen sind für das DRP. 439666/1924 charakteristisch. Eine Kugelmühle mit umlaufendem Ring bildet den Gegenstand des DRP. 552643/1930, während im DRP. 540733/1930 die Anordnung der Mahlkugeln zwischen umlaufenden und feststehenden Konstruktionen kennzeichnend ist. Wir finden weitere Einzelheiten von Kugelquetschmühlen in den DRP. 596418/1934, 598420/1932, 613376/1935 und 664624/1937. In den DRP. 660721/1936 und 693679/1938 werden Einzelheiten der Plausonschen Kolloidmühle in Gestalt von schnellumlaufenden Reibflächen bzw. Reibstäben angegeben.

Eine Walzenmühle für Ultramarin wird im DRP. 172689/1905 beschrieben. Das DRP. 520575/1931 erstreckt sich auf die Anordnung einer Walze in einer Mühle, während das DRP. 530254/1929 inhaltlich durch einen gegen die Mahlwalze gepreßten Mahlklotz gekennzeichnet ist. Nach DRP. 611625/1934 werden speziell in Farbenmühlen mehrere glatte Walzen bevorzugt. Gemäß DRP. 614421/1935 ist die bewegliche Lagerung der Walzen zweckmäßig. Einzelteile von Reibbarren bilden den Gegenstand der DRP. 639271/1936 und 706391/1939. Mehrerer Barren bedient sich die Feinreibeinwalzmühle nach DRP. 642578/1932, wobei sich weitere Ergänzungen dazu in den DRP. 647471/1933, 666231/1937, 692603/1939 usw. finden. Eine Mühle zur Herstellung von kolloiden Graphitsuspensionen mit einer Walze und 2 Reibbarren, von denen der zweite diametral zum ersten liegt, bildet den Inhalt der DRP. 639886 und 643282, beide von 1933.

Auf ein Zylindersystem für die Porzellanmahlung bezieht sich das DRP. 4006/1878, während sich das DRP. 52143/1889 auf eine Trommelmühle mit gebogenen Mahlwänden erstreckt. Die nach DRP. 144669/1902 gebaute Trommelmühle weist innere Vorsprünge oder Vertiefungen auf. Die Trommelmühlennabe gemäß DRP. 163130/1903 gestattet die Rückführung der groben Anteile. Für Naßvermahlung und Auslaugung ist die Trommelmühle gedacht, die im DRP. 174961/1905 geschildert wird. Das DRP. 202101/1907 betrifft eine Kugelfall- oder Rohrmühle mit feststehenden Zuführungstrichtern. Das DRP. 242330/1910 hält es für vorteilhaft, die Austragevorrichtung für Kugeltrommelmühlen in der Stirnwand anzuordnen. Nach DRP. 285518/1914 dienen innere Ansätze einer Rohrmühle zum Heben des Inhalts. Eine Naßkugelmühle wird gemäß DRP. 303087/1915 mit Lochsieben und besonderen

Verschleißräumen ausgerüstet. Das DRP. 392607/1921 ermöglicht eine Luftabsaugung des Gutes aus einer Trommelmühle. Kammerabschlüsse und Austragschlitze solcher Mühlen bilden den Inhalt des DRP. 437856/1925. In Trommelmühlen für Naßvermahlung kann die Austragung des Gutes auch über hohle Zapfen erfolgen (DRP. 477135/1927). Die Konstruktion einer Mehrkammermühle gemäß DRP. 515272/1930 ist dadurch gekennzeichnet, daß Luft durch Öffnungen des Trommelmantels von außen her in den Mahlraum gelangen kann. Das DRP. 562458/1932 empfiehlt, Rohrmühlen fallplattenartig zu panzern, während im DRP. 567995/1930 der Austrag des Gutes durch einen Kreislaufluftstrom bewirkt werden soll. Eine nach DRP. 665781/1936 gebaute Trommelmühle zeichnet sich durch Anwendung von Mahlstäben aus. Das DRP. 712679/1938 hält es für wesentlich, die Mahlflächen von Kugelmühlen aus Hartmetall oder dergleichen anzufertigen. In Zahnscheibenmühlen liegen die Zähne in Radialreihen, wobei eine Kühlung durch Trockeneis wesentlich ist (DRP. 714304, 715309, beide von 1938) und außerdem können die Zähne besonders dicht angeordnet werden (DRP. 739406/1942).

Das DRP. 662201/1936 bezieht sich auf schwingende Umwälzvorrichtungen, bei denen der Behälter um eine Schwingachse beweglich ist. Die Erhöhung des Fassungsvermögens bei Schwingmühlen wird nach DRP. 703759/1939 dadurch erreicht, daß mit losen Mahlkammern und einem Wechsel zwischen Vakuum und gewöhnlichem Druck gearbeitet wird. Weitere Einzelheiten von Schwingmühlen enthält das DRP. 707052/1939. Gemäß DRP. 706763 und 711175, beide von 1940, führen die Mahlbehälter zweckmäßig Kreis- oder Ellipsenschwingungen aus. Das DRP. 719804/1940 bezieht sich auf eine Muldenschwingmühle und das DRP. 735244/1938 auf eine Rohrschwingmühle mit Mahlgehäusen aus Rohrsystemen. Nach DRP. 701483/1939 liegen Mahlflügel ringförmig um eine waagerechte Achse und nach DRP. 724334/1939 befinden sich die Mahlkörper lose in feststehenden Zylindergehäusen.

Einzelheiten eines Unterläufermahl- bzw. Schrotganges bilden den Inhalt des DBP. 818719/1950. Um die Mahlgutmenge zu regeln, bedient sich das DBP. 800802/1949 einer vertieften Speisewalze, während das DBP. 817069/1950 bei Walzenstühlen zu gleichem Zweck Hilfsmotore anwendet, die mittels Druckmittel gesteuert werden. Gemäß DBP. 817235/1948 ist es zweckmäßig, in einer Beschickungsvorrichtung für Walzenstühle den Strom in der Einschüttöffnung zu teilen. Die nach DBP. 821586/1949 gebaute Speisevorrichtung arbeitet mit Walzen. Das DBP. 818720/1949 bezieht sich auf die Walzenlagerung und das DBP. 819192/1950 auf Schwenkklappeneinrichtungen im Speiseraum von Walzenstühlen. Weitere Einzelheiten hinsichtlich des Gehäuses, der Steuerung und der Walzenlagerung bilden den wesentlichen Inhalt der DBP. 809984, 812985 und 815594, sämtlich von 1949. Aus dem gleichen Jahr stammt das DBP. 810098 über eine Schleuderradmühle. — In Backenbrechern soll die Schwinggeschwindigkeit nach DBP. 805486/1948 rund 35—60 Sekundenmeter betragen und nach DBP. 812225/1948 die Brechschwinge exzentrisch eingebaut sein. Ein Kegelbrecher gemäß DBP. 809985/1948 umfaßt einen Lochkegel mit elastischer Lagerung. Bei der Schlagradmühle gemäß DBP. 805106/1950 erfolgt die Mahlgutzufuhr axial. Das DBP. 806931/1950 betrifft eine Schleudermühle mit verschleißfesten Schmirgeleinlagen und das DBP. 811418/1949 Stahlschläger, die sich auf Zapfen bewegen. Die Lenkorgane einer nach DBP. 821455/1949 gebauten Schleudermühle bilden geneigte Flächen. Ein Hammerbrecher nach DBP. 821587/1949 arbeitet mit nachgiebig gelagertem Aufgaberost. Bei einem Rotor für Mühlen liegen die Schlagleisten im Spannfutter (DBP. 821589/1950). Das DBP. 810100/1949 betrifft einen Speichenradkranz von Schlagnasenmühlen, das DBP. 806932/1948 eine Graphitmühle, das DBP. 807048/1949 eine Kugelrollmühle, das DBP. 814374/1950 eine Lackfarbenmühle mit Stahlkegelwanne und das DBP. 818603/1949 auf- und abgehende Hämmer. Für Einbauten in Rohr- oder Trommelmühlen sind nach DBP. 820237/1950 Winkelwände besonders geeignet. Kugelförmige Mahlkörper sind nach DBP. 816942/1949 vorteilhaft. Das DBP. 802416/1948 beschreibt eine Naßmühle und das DBP. 819346/1949 eine Scheibenmühle. Ein Preßhülsen-Drucksystem bilden den Inhalt der DBP. 814375/1949 und 820238/1950. Die Verbindung der pneumatischen Förderung mit Mühlen wird vom DBP. 816472/1948 erneut in das richtige Licht gerückt. Rotierende Trommeln in Verbindung mit Zerkleinerungsvorrichtungen bilden den Gegenstand der DBP. 815845 u. 821594, beide von 1950.

III. Einige technische Neukonstruktionen

In allgemeiner Beziehung sind die Fortschrittsberichte von H. Rumpf (20) und von L. T. Work (21) von besonderem Interesse. Auch bei F. Jähne (22) findet sich ein interessanter Überblick über das gesamte Gebiet des Zerkleinerns und Mahlens in technischer Beziehung. Jähne weist darauf hin, daß die Schraubenpumpe eine erhebliche Verbesserung der großtechnischen Naßmahlung bedeutet. Schraubenpumpen arbeiten kontinuierlich, wobei ihre Wirkung der eines Kneters entspricht. Ein gewisser Fortschritt hinsichtlich des Wirkungsgrades wird von der Schwingmühle erreicht. Mühlen dieser Art bestehen grundsätzlich aus einem federnd gelagerten länglichen Trog, der mit kleinen Mahlkörpern teilweise gefüllt ist und in schnelle Schwingungen versetzt wird. Sowohl bei der Trocken- als auch bei der Naßmahlung lassen sich sehr hohe Feinheiten erreichen. Will man über diese Feinheiten hinausgehen, dann müssen andere Mittel zur Anwendung gelangen, von denen insbesondere die Beeinflussung der Teilchengröße während der Ausfällung durch Wahl der Sättigungs- und Temperaturbedingungen erwähnt sei. Die Alpine A. G., Augsburg, hat ihre bekannten Kolloplex-Mühlen weiter entwickelt und eine Konstruktion herausgebracht, die alle Funktionen zur Lösung der auftauchenden Probleme in sich vereinigt. Auch die Fortschritte des Condux-Werkes Herbert A. Merges K. G., Wolfgang b. Hanau, mögen erwähnt sein. Die schnellaufenden Feinzerkleinerungsmaschinen werden mit besonderen Vorrichtungen ausgerüstet, die das Aufgeben des Mehlgutes erleichtern und die ferner gestatten, den Zulauf elektromagnetisch selbsttätig zu steuern. Durch Auswahl der zweckmäßigen Werkstoffe wird die Verschleißfestigkeit der Mühlen weiter erhöht. Auch weiche, zähe oder faserige Produkte können auf Conduxmühlen ohne Schwierigkeiten verarbeitet werden.

Für den Labor- bzw. technischen Versuchsbetrieb hat sich die Kolloidmühle, System Bloch-Rosetti-H. W. Vetter gut bewährt. Die Mühle wird von der Firma L. Hormuth, Heidelberg, hergestellt. Ihre Mahlbecher bestehen aus Hartporzellan mit zwei Kugeln bei luftdichtem Verschluß und haben einen Inhalt von 250 ccm. Der Kraftbedarf beträgt $^1/_{20}$ PS. In den verschiedenen Modellen lassen sich Korngrößen bis unter $^1/_{1000}$ mm erreichen. Die Firma Janke & Kunkel K. G., Staufen, bezeichnete ihren IKA-Ultra-Turrax-Rührer mit Recht als eine Kolloidmühle im Kolben, weil sie mit Hilfe der komplexen Wirkungen bisher unbekannt hochfrequenter Schlag- und Pralleffekte sowie der im Ultraschallbereich liegenden Potentialgefälle Kavitationen hervorruft und dabei innerhalb der Wirbelkammer außerordentlich wirksame Turbulenzen auslöst. Das gleiche Prinzip dient in den

Emulklaven der Firma Techemos Dipl.Ing. O. E. Kramer, Berlin, zur Emulgierung unter Hochdruck. Wir haben es auch hier mit einer sehr wirksamen Zerkleinerung der feinsten Teilchen im nassen Medium zu tun, wobei Temperaturen bis 250° C und Arbeitsdrucke bis 35 atü zulässig sind.

Auch die Bauart der Schlägermühlen bei der Krämer-Mühlenfeuerung ist wesentlich vervollkommnet worden (23). Aus ihr hat sich eine Hochleistungs-Sichtermühle entwickelt, die z. B. bei 4 m² Rotorquerschnitt 20—25 Stundentonnen Rohbraunkohle verarbeiten kann. Auch eine Hammerschneidmühle von A. Mannesmann, Remscheid, erscheint bemerkenswert. Sie unterscheidet sich von den bisherigen Hammermühlen insbesondere durch die Ausbildung des Grundwerkes, das in Verbindung mit den rotierenden Hämmern ein Zerschneiden des aufgegebenen Materials bewirkt. Die Mühle kann mit einer normalen Antriebsleistung von 10 PS bei Stundenausbringen von 200—1000 kg z. B. Hartgummi, Kunststoffe, Koks, Leder, Knochen usw. ohne weiteres aufnehmen. Der Wirkungsgrad wird als ausgezeichnet gerühmt. Auch eine Turbomühle mit neuartigem Mahlwerkzeug speziell zum Zerkleinern von weichen oder mittelharten Stoffen wird in der Literatur beschrieben (24). Die Mahlwerkzeuge solcher Schleudermühlen bestehen aus dreiflächigen, kammerbildenden Schaufeln, die die eingesaugte Luft zur weiteren Zerkleinerung heranziehen. In der Ausführungsform der Hermann Bauermeister G. m. b. H., Hamburg-Altona, arbeitet das Turbomahlwerkzeug z. B. mit 215 mm Durchmesser und 6000 Umdrehungen pro Minute. Der Kraftbedarf beträgt 4—5 PS. Bei trockenen, spröden Farben liegen die erreichten Feinheiten bei etwa 8000 Maschen.

Wir erwähnten schon oben die amerikanischen Konstruktionen der Mikronizer usw. In der Prallmühle der Firma L. Pallmann, Zweibrücken, finden wir Anklänge an die vorerwähnten amerikanischen Zerkleinerungsmaschinen. Die Pallmann-Mühlen arbeiten nämlich mit Schleuderrädern, die das eingesetzte Gut gegen im entgegengesetzten Drehsinne umlaufende Prallscheiben werfen. Diese Scheiben können je nach dem Verwendungszweck mit Leisten, Riffeln usw. ausgerüstet oder z. B. mit Schmirgel belegt sein. Die drehende Prallscheibe wird von einer ruhenden Prallscheibe begrenzt, die beide konisch ausgebildet sind. Durch den Spalt zwischen den beiden Scheiben wird das Feingut hindurchgeschleudert, so daß durch Änderung der Spaltweite während des Betriebes die Feinheit der Endprodukte beliebig eingestellt werden kann. Kraftbedarf und Wärmebildung sind bemerkenswert niedrig. Die Krafterspamis soll bei den gebräuchlichen Typen mit 600 oder 1200 mm Prallscheibendurchmesser 75% erreichen. Bei der Progreßmühle der Fellner & Ziegler G. m. b. H., Frankfurt/Main, fallen in erster Linie die neuen Aufbauten auf, die besonders der Staubfreiheit, der Überwachung und der leichten Regelbarkeit dienen. An Stelle des bisher üblichen, zweiarmigen Lagerbügels tritt ein gehäuseförmiger Lagerschild bzw. Lagerbock, der die fliegende Anordnung der Riemenscheibe bedeutet erleichtert. Die Donarmühle der gleichen Firma ist eine Hammermühle mit einer Anzahl von Schlagkreuzen, an denen die Hämmer beweglich befestigt sind. Die Welle ist in einer fortschrittlichen Kugellagerkonstruktion geführt. Derartige Mühlen sind für die verschiedenartigsten Materialien bei hoher Leistung und einfacher Bedienung gut geeignet. Für die Schneidmühle zum Durchsatz zähweicher Kunststoffabfälle, die von der gleichen Firma gebaut wird, ist die Einfachheit der Konstruktion kennzeichnend, die gestattet, durch Lösen weniger Schrauben die Mühle in allen Teilen frei zu legen.

Von der Maschinenfabrik Gebr. Netzsch, Selb, werden Trommel- und Kugelmühlen für Naßmahlung gebaut. Wenn eine Trockenmahlung notwendig ist, kann grundsätzlich die gleiche Konstruktion unter Anpassung an die veränderten Bedingungen benutzt werden. Durch den in einen geschweißt ausgeführten Ständer eingebauten Getriebemotor mit Conaxkupplung ist die schwierige Antriebsfrage elegant gelöst worden. Das große Anzugsmoment einer gefüllten Trommelmühle wird durch diese Kupplung ohne hohe Beanspruchung der Triebwerksteile und des Motors bei gleichzeitiger Vermeidung einer hohen Stromspitze aufgenommen. Die Lagerung der Mühlen erfolgt in Ringschmier- oder Wälzlagern. Zum Schluß sei ein mechanisch betriebener, automatisch arbeitender Mörser der Fisher Scientific Co., Pittsburgh, angeführt (25). Der Mörser, der einen Außendurchmesser von 80—135 mm aufweist, wird mittels 3 Schrauben auf einen Tisch aufgespannt, der durch Motor in Drehbewegung versetzt wird. Das Pistill sitzt in einem schwenkbaren Kopf und führt über ein entsprechendes Getriebe schwingende Bewegungen aus, so daß es zu einer sehr wirksamen Zerkleinerung kommt. Die Werkstoffe werden beliebig gewählt. Stoffe, die sich nach den üblichen Methoden nicht gut vermahlen lassen (Aethylzellulose, Vinylkunststoff, DDT, Lebensmittel) empfiehlt die Linde Air Products Co. (26) ihre mit flüssigem Stickstoff gefüllte Zerkleinerungsapparatur.

Literatur:

1) Grundriß der Chem. Technik, 4./5. Aufl., S. 34 Weinheim 1949).
2) Chem.techn. Arbeitsgänge und Apparaturen, 3. Aufl., S. 109 (Berlin 1950/51).
3) Chemical Engineers Handbook, 3. Aufl., S. 1115 usw. (New York 1950).
4) Trans. Inst. Chem. Engrs. London **4**, 42 (1926).
5) Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. **73**, 253 (1926).
6) Mining Tech., Tech. Publ. **416** (1931), **810** (1937); Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. **134**, 296 (1939).
7) Chem. Fabr. **10**, 28—29 (1937).
8) Angew. Chem. **60**, 254 (1948); s. a. ZdVDI, Beih. Verfahrenstechn. 1937, Nr. 1, S. 1 ff.; 1938, Nr. 5,
9) Angew. Chem. **63**, 499 (1951). [S. 159 ff.
10) Angew. Chem. **61**, 419 (1949).
11) Chem.-Ing.-Technik **21**, 391 (1949); W. Anselm, Zerkleinerungstechn. u. Staub (Düsseldorf 1950).
12) Kolloid-Z. **20**, 65 (1917); **64**, 130 (1933); Arch. Metallk. **1**, 318 (1947); **3**, 414 (1949); Chem.-Ing.-Technik **22**, 484 (1950).
13) Chem.-Ing.-Technik **23**, 225 (1951); C. E. Berry, Ind. Engng. Chem. **38**, 672 (1946).
14) Chem.-Ing.-Techn. **23**, 473 (1951); s. a. ebenda **22**, 548 (1950).
15) Angew. Chem. **64**, 41—54 ,bes. S. 47—48 (1952).
16) Diplom-Arbeit A. Langer, TH Graz 1951.
17) Weimarn, P. P. von, Kolloid-Z. **2** ,234 (1907).
19) Naturwiss. **33**, 195 (1946).
19) Vgl. Fußnote 3; Ind. Engng. Chem. **28**, 963 (1936); **32**, 751 (1940); Mining Techn., Tech. Publ. **1160** (1940); J. Amer. Ceramic Soc. **21**, 316 (1938); E. P. 564418; A. P. 1985076, 2203809, 2225146, 2225149,
20) Chem.-Ing.-Techn. **22**, 521 (1950). [2274521.
21) Ind. Engng. Chem. **39**, 8, 40 (1947); **40**, 9 (1948); **41**, 21 (1949); **42**, 26 (1950); **43**, 114 (1951).
22) Jähne, F., Der Ingenieur im Chemiebetrieb, S. 84—88 (Weinheim 1951).
23) Chem.-Ing.-Techn. **23**, 551 (1951).
24) Chem.-Ing.-Techn. **21**, 394 (1949).
25) Chem.-Ing.-Techn. **23**, 247 (1951).
26) Chem. Engng. **58** (6), 106 (1951).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf

Kolloide Lösung des Kalziumsulfats in Aethylenglykol und ein Aethylenglykolgel des Kalziumsulfats

Von F. Gille

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. April 1952)

Anläßlich einer Untersuchung über die Bindung des SO_3 im Portlandzement-Klinker wurde beobachtet, daß das Kalziumsulfatdihydrat (Gips) beim Schütteln in Äthylenglykol bei 60—70° voluminös wurde und an der Wandung des Schüttelgefäßes klebte. Die nähere Untersuchung dieses Verhaltens zeigte folgendes:

Der Gips ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) hat in Glykol eine mit sinkender Temperatur ansteigende Löslichkeit. In 100 ml Glykol lösen sich bei 180° 0,01 g, bei 50° 0,085 g und schließlich bei 19° 0,34 g $CaSO_4$. Aus der auf 180° erhitzten Lösung kristallisieren beim Abkühlen feine Nadeln aus mit $n\gamma'$ in Längsrichtung, eine Gelbildung ist nicht zu erkennen. In der auf 50° im geschlossenen Kolben über Nacht im Trockenschrank erhitzten Lösung hatte sich ein flockiger Niederschlag abgesetzt. Unter dem Mikroskop ließ sich erkennen, daß er teilweise hochdispers war, teilweise feine Nädelchen mit denselben optischen Kennzeichen enthielt, wie sie bei 180° auskristallisiert waren. Die bei Zimmertemperatur 5 Stunden lang geschüttelte Probe von 0,3 g $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ in 50 cm^3 Glykol wurde durch ein Porzellanfrittfilter filtriert und dadurch vom ungelöst gebliebenen Dihydrat befreit. Bei vorsichtigem, kurzzeitigem Erwärmen der klaren Lösung auf 30 bis 40° C erstarrte die Lösung zu einem opalisierenden steifen Gel, das sich ganz ähnlich wie ein konzentrierteres SiO_2-Gel verhält. Unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt, hält es sich lange Zeit (Bild). Daß es sich bei der Lösung des $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ in Glykol um kolloide Teilchen handelt, geht nicht nur aus der Erstarrung zu einem Gel hervor, sondern auch aus der Tatsache, daß die Lösung nach der Filtration durch eine Membranfilter (Zellafilter) einen deutlichen Tyndalleffekt mit blauem Streulicht bei seitlichem Bestrahlen mit der Bogenlampe zeigte. In dem Glykol allein war auch eine geringe, aber sehr viel schwächere Tyndallerscheinung zu beobachten. Im Dunkelfeld unter dem Mikroskop ist das Sol nicht aufzulösen. Von dem in Glykol eingebetteten Gel kann man im Dunkelfeld eben noch feinste verfilzte Nädelchen erkennen.

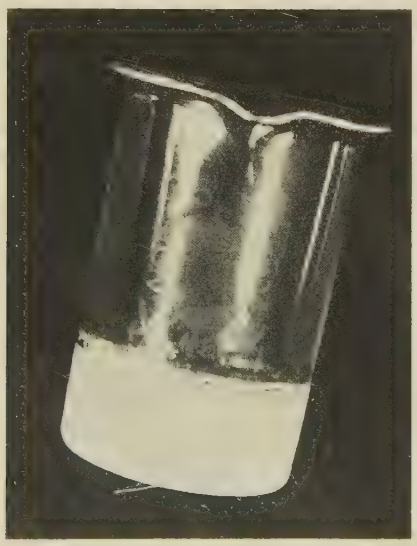


Abb. 1 Kalziumsulfat-Glykolgel, länger als 1 Jahr im Exsikkator über $Mg(ClO_4)_2$ aufbewahrt

$CaSO_4$-Sol bildet sich nur dann in merklicher Menge, wenn das Dihydrat (Gips) in Glykol suspendiert wird. Von den anderen Kristallarten des $CaSO_4$ wurde in Glykol keine kolloide Lösung und kein Gel beobachtet. Von Halbhydrat, löslichem Anhydrit und natürlichem Anhydrit lösten sich in 100 ml Glykol bei 60 bis 70° 0,018, 0,015 und 0,0007 g $CaSO_4$, also sehr viel weniger als von Gips bei der gleichen Temperatur. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich feine doppelbrechende Nadeln mit $n\gamma'$ in Längsrichtung ab.

Die Bildung des Gels kann man sich wohl so vorstellen: Das wasserfreie Glykol zieht begierig Wasser an. Suspendiert man Gips darin, so sind Bindungskräfte, die das Hydratwasser im Gipsgitter gebunden halten, kleiner als die hygroskopischen Kräfte des Glykol. Entlang den Ebenen, die das Hydratwasser enthalten, diffundiert das Wasser in das Glykol und wird ersetzt durch die größeren Glykolmoleküle. Dadurch werden die Abstände zwischen den Netzebenen so groß, daß das Gipsgitter nicht mehr beständig ist. Die mit Glykolmolekülen behafteten $CaSO_4$-Gitterfetzen sind bei niederer Temperatur längere Zeit beständig. Wird etwas Wärme zugeführt, dann gerinnt das Sol zu einem Gel. Wendet man jedoch höhere Temperaturen an, so ist die Beweglichkeit in der Lösung so sehr erhöht, daß die vorher durch Glykolmoleküle mehr oder weniger abgeschirmten $CaSO_4$-Teilchen sich nunmehr zu einem neuen Gitter zusammenfügen können und als Nädelchen auskristallisieren.

Die große Löslichkeit des Gipses in Glykol von Zimmertemperatur und die geringe des Anhydrits macht eine quantitative Abtrennung des Gipses vom beigemischten Anhydrit möglich.

Die Bildung eines ziemlich beständigen Gels von einem typischen Salz macht das Kalziumsulfatglykolgel geeignet, im Unterricht dem Kiesel- bzw. Tonerdehydrogel gegenübergestellt zu werden.

Zusammenfassung

Es wird die Entstehung einer kolloiden Lösung von Kalziumsulfat in Äthylenglykol infolge Zerfall des Gipsgitters beschrieben und über ein aus dieser Lösung gebildetes Kalziumsulfatgel berichtet.

Aus dem Institut für Naturwissenschaften Kagaku Kenkyu-sho

Kolloidchemische Betrachtung der Metallkorrosion

Von Shigeto Yamaguchi (Komagome Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)

(Eingegangen am 1. April 1952)

Die Metallkorrosion, die sehr häufig die kolloiden Korrosionsprodukte ergeben, hat der Autor als thixotrope Erscheinung behandelt. Die bisherigen Methoden für die Forschung der Metallkorrosion besteht ausschließlich in Theorien der Elektrochemie bzw. der Atomistik.

Es ist bekannt, daß Fe, Zn, Al, Mg usw. korrosionsbeständiger in dem sich bewegenden Wasser als in ruhigem sind. Vor allem ist die Korrosion des Magnesiums mit Seewasser typisch. Diese Reaktion ist deutlich von den normalen chemischen Reaktionen zu unterscheiden, weil z. B. die mit Metallen und Säuren Wasserstoff ergebenden Reaktionen in den zu schüttelnden Flüssigkeiten heftiger als in den ruhig stehenden Reagenzgläsern sind. Man beobachtet an einem Wasserkraftwerk, daß die Korrosion der eisernen Werkstoffe durch die heftige Bewegung der Flüsse nicht unbeträchtlich ist. Die Korrosionsprodukte, die Eisen im Wasser ergibt, sind die kolloiden Ferro- und Ferrioxyhydrate. Wenn man die Kolloidteilchen dieser Oxyhydrate physikalisch nicht reizt, erstarren sie bei der Einwirkung der im Wasser enthaltenen Elektrolyte zu den grobkörnigen Gelen. Dagegen bleiben sie als Sole auf der Metalloberfläche stehen, wenn die Flüssigkeit heftig geschüttelt wird. Da diese feinen Teilchen imstande sind, die Metalloberfläche kompakt zu überdecken, so werden sie das Substrat vor der weiteren Korrosion schützen. Die thixotropisch nicht verteilten, sondern erstarrten Korrosionsprodukte überdecken so rauh das Substrat, daß sich die Korrosion des Substrats unendlich fortsetzen wird. Da die Metallhydroxyde einfache Sphärokolloide bilden, wird die Thixotropie für diese Kolloide naturgemäß stattfinden (vgl. Jirgensons-Straumanis, „Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie", S. 250 (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949). Metallkorrosion sollte auf diese Weise unter Berücksichtigung auch der Kolloidchemie diskutiert werden.

Bücherbesprechungen

Einführung in die theoretische Physik. Von Fr. Hund-Jena. 3. Aufl. Bd. I: **Mechanik.** 304 Seiten mit 128 Abb. Preis: geb. DM 6,50; Bd. II: **Elektrizität und Magnetismus.** 300 Seiten mit 175 Abb. Preis: geb. DM 6,50; Bd. III: **Optik.** 210 Seiten mit 100 Abb. Preis: geb. DM 6,50; (Leipzig 1951, Vereinigung volkseigener Verlage, Bibl. Institut.)

Lehrbuch der theoretischen Physik. Von W. Weizel-Bonn. Bd. I: **Physik der Vorgänge.** 779 Seiten mit 270 Abb. Preis: brosch. DM 30,—, geb. DM 33,—; Bd. II: **Struktur der Materie.** 767 Seiten mit 149 Abb. Preis: brosch. DM 30,—, geb. DM 33,—. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949 und 1950, Springer-Verlag.)

Die deutsche Literatur hat in den Jahrzehnten von 1800 bis 1920 allmählich einen bestimmten Standardtyp für Stoff und Anordnung des Materials in den Lehrbüchern und Vorlesungen der theoretischen Physik herausgebildet.

Seit den zwanziger Jahren hat sich neben diesem bereits standardisierten Material, das wir heute als „klassische" Physik bezeichnen, und dem sich auch die Relativitätstheorie als letzter Schlußstein des Gebäudes noch völlig einordnet, eine mindestens ebenso umfangreiche und noch keineswegs abgeschlossene Physik der Materie entwickelt. Der entscheidende Durchbruch hierzu geschah in der Entwicklung der Quantentheorie, welche nicht nur wesentlich neue Begriffe in die theoretische Physik hineintrug und damit die Allgemeingültigkeit des klassischen Begriffsgerüstes stark einschränkte, sondern auch den stofflichen Umfang der Physik in ungeahnter Weise erweiterte, ja vervielfachte, indem sie zum ersten Male eine geschlossene Theorie der Materie ermöglichte. Hierdurch verschob sich im Laufe einiger Jahrzehnte völlig der Schwerpunkt des Interesses; nicht mehr ist die Atomphysik, wie noch vor 30 Jahren, ein akzessorischer Bestandteil, sondern hier liegt heute das zentrale Interesse, die wissenschaftliche Aufgabe der Gegenwart, und bereits in rasch steigendem Maße auch die technische Anwendung.

Unterricht und Lehrbücher zeigen gegenüber dieser Entwicklung eine natürliche und gesunde Relaxation. Das neue Gedankengut ist historisch entstanden, indem zunächst mehr als 20 Jahre die klassischen Vorstellungen kontinuierlich modifiziert und eingeschränkt wurden; als es schließlich gelang, eine neue geschlossene Theorie zu entwickeln, wurde von deren Begründern immer aufs neue der korrespondenzmäßige Charakter dieser Theorie betont, d. h. die Möglichkeit, mit Geschmack und Vorsicht auch im atomaren Bereich mit klassischen Bildern und Vorstellungen zu arbeiten. Der noch an der klassischen Physik geschulten Anschauung der Generation, welche heute an den Universitäten lehrt, sind eben die klassischen Bilder noch die natürliche Basis der Physik. Möglich, daß kommende Generationen eine andere Form der Anschauung entwickeln werden, der die Vorstellungswelt der Quantentheorie nicht mehr „typisch unanschaulich" vorkommen mag, allein dies ist nicht mehr eine Frage physikalischer Forschung sondern psychologischer Anpassung, die (wenn überhaupt möglich) der heutigen Generation noch nicht möglich sein dürfte. Daher ist eine völlige Umstellung des Unterrichtes, etwa beginnend mit den Elementarteilchen und den Gesetzen der Quantenmechanik durch Grenzübergang $n \to 0$ schließlich die klassische Physik als einfachsten Sonderfall abzuleiten, sicher eine Utopie, ganz abgesehen von der Frage, ob ein solcher Weg nicht zu einer Art neuer Scholastik führen könnte, da die Begriffe dann nicht mehr primär am Experiment entwickelt sondern höchstens noch am Ende daran geprüft würden.

Die klassische Physik wird also auch weiterhin am Anfang stehen, und dementsprechend erscheint es sinn-

voll, in einer Einführung, wie sie die Hundschen Bände darstellen, sich auf die klassische Physik zu beschränken. Nach dem Geschmack des Referenten ist diese Beschränkung des Stoffes freilich in einer Hinsicht zu weitgehend; auch die klassischen Bilder und Modelle des Aufbaus der Materie sind weggelassen; Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit etwa werden nur rein phänomenologisch eingeführt. Der Referent findet, daß man schon im einführenden Unterricht von Anbeginn das Interesse des Lernenden, wenn es nicht von selbst besteht, dahin lenken sollte, den Dingen auf den Grund zu gehen, nach dem Zustandekommen der Materialeigenschaften zu fragen, und diese Fragen so weit zu beantworten, wie das Fassungsvermögen des Lernenden reicht. Damit soll keiner Halbbildung auf diesem Gebiet das Wort geredet werden; im Gegenteil muß immer wieder betont werden, in welchem Maße das volle Verständnis erst durch die Quantentheorie erreicht werden kann, so daß der Lernende von Anfang an einsieht, daß er die Quantentheorie braucht. Mir scheint, hier liegt eine erzieherische Aufgabe vor, und dies sollte von seiten des Unterrichtenden der Beitrag dazu sein, daß die törichte Studentenfrage vor dem Examen einmal verstummt: Brauche ich auch Quantentheorie? — Innerhalb des durch diese Einschränkung gegebenen Rahmens sind die Hundschen Bändchen übrigens pädagogisch vorzügliche Durcharbeitungen des Stoffes, wobei überall das Begriffliche im Vordergrunde steht und mit großer Sauberkeit ausgeführt wird. Die Anfügung eines kurzen historischen Anhanges an jedes Bändchen ist erfreulich, nicht nur, weil dieser Wissensstoff oft erschreckend unbekannt ist und leider noch gar nicht in die Allgemeinbildung unserer Zeit eingedrungen ist, sondern auch, weil sich darin die Entwicklung der Wissenschaft spiegelt und somit Verständnis dafür geweckt wird, daß bereits die heutige Physik weit über den vorgetragenen Stoff hinausgeht.

Das Weizelsche Lehrbuch hat sich entsprechend seinem viel größeren Umfange natürlich ein viel weiterreichendes Ziel gesteckt. Hier wird die Linie einer Reform des Unterrichts bewußt wieder aufgenommen, wie sie sich schon bei Joos, vor allem aber in dem Lehrbuch von Fürth findet, welches infolge der unseligen politischen Ereignisse seinerzeit nicht so nachhaltigen Einfluß auf den Unterricht ausgeübt hat, wie man sich heute wünschen möchte. Weizel bleibt im ersten Bande genau im gleichen Rahmen wie Hund in seiner Einführung, abgesehen von der Mitnahme einiger Anwendungsgebiete, die über den normalen Bestand erfreulich hinausgehen (z. B. Vierpoltheorie); die klassische Theorie wird rein phänomenologisch unter dem neuen Sammelnamen „Physik der Vorgänge" im alten Standardrahmen vorgetragen; auch hier fehlen die modellmäßigen Strukturbilder, was seine Begründung findet in der Existenz des zweiten Bandes mit dem Titel „Struktur der Materie". Diesem zweiten Bande muß daher das Hauptinteresse gelten; seine bloße Existenz allein hebt das Gesamtwerk wohltuend aus der übrigen Lehrbuchliteratur heraus. Im einzelnen enthält dieser Band folgende Hauptthemen: Elementare Atomtheorie (100 S.), Quantentheorie (217 S.), Moleküle und chemische Bindung (79 S.), Statistik (27 S.), Struktur und Eigenschaften der Gase (138 S.), Struktur und Eigenschaften der zusammenhängenden Materie (144 S.), Kernphysik und Elementarteilchen (39 S.). Nach einem Abriß der historisch modellmäßigen Theorie des Atoms wird also in einem umfangreichen Abschnitt die moderne Quantentheorie vorgeführt. Dabei gibt es kein Thema, vor dem der Verfasser zurückscheut, so daß ein Abschnitt über die Quantentheorie der Wellenfelder den Abschluß bildet. Hier kommen allerdings gerade dann, wenn man weiß, welche schwierigen Begriffsbildungen diese Theorien enthalten, Bedenken vor einer lehrhaften Darstellung auf nur 35 Seiten, in der z. B. so wichtige Dinge wie die lorentzinvarianten Vertauschungsrelationen völlig verlorengehen, zumal diese kurze Darstellung noch Anwendungen auf die verschiedenen Mesonfelder einschließt. Dennoch soll man dem Verfasser Dank wissen für den Mut, diese Betrachtungsweise, die zum Verständnis der modernen Entwicklung notwendig geworden ist, zum erstenmal in den Lehrbuchstoff aufgenommen zu haben.

Nach der Durchsicht dieser ersten Hälfte des Bandes werden die hochgespannten Erwartungen hinsichtlich der Behandlung der eigentlichen Strukturfragen der Materie leider etwas enttäuscht. Denn in der zweiten Hälfte des Bandes folgen nun wieder die alten halbklassischen Modellbilder, die der Referent lieber vor der eigentlichen Quantentheorie, am liebsten als Würze des ersten Bandes schon gesehen hätte. Demgegenüber fehlen Probleme, die nun wirklich nur mit Hilfe des in der ersten Hälfte gemachten begrifflichen Aufwandes zu verstehen sind, entweder ganz, wie der Ferromagnetismus, oder sie sind, wie die Mesontheorie der Kernkräfte, der β-Zerfall und die eigentliche Quantenmechanik nur ganz oberflächlich gestreift. Im ganzen bleibt dadurch zwar das Verdienst des Verfassers bestehen, eine Bresche in den traditionellen Stil der Lehrbücher geschlagen zu haben; eine Umarbeitung des Stoffes unter diesen Gesichtspunkten in einer zweiten Auflage würde nach Ansicht des Referenten aber noch wesentlich dazu beitragen, die erfreuliche Grundidee des Werkes konsequent durchzuführen und damit den Wert des Ganzen noch zu heben.

S. Flügge (Marburg)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Herausgegeben vom Gmelin-Institut Clausthal-Zellerfeld. System Nr. 10: Selen, Teil A, Lieferung 2 (Die elektrischen Eigenschaften). 122 Seiten mit 106 Abb. (Weinheim 1950, Verlag Chemie). Preis: brosch. DM 28,—.

Wohl bei keinem Stoff sind die elektrischen Eigenschaften so ausgiebig untersucht worden, wie beim Selen. Die Anzahl der Untersuchungen hat sicher 1000 längst überschritten, aber trotzdem ist über den Mechanismus der Leitungsvorgänge immer noch keine Klarheit gewonnen worden. Bei dieser Sachlage ist es sehr zu begrüßen, daß der neue „Gmelin" diese Fragen besonders ausführlich behandelt. In der vorliegenden Lieferung werden die elektrische Leitfähigkeit und das lichtelektrische Verhalten, und zwar speziell der Photowiderstände behandelt. In weiteren Lieferungen sollen dann Photoelemente und Gleichrichter folgen.

Was den „Gmelin" vor allen anderen Hand- und Nachschlagebüchern auszeichnet, findet man auch in dieser Lieferung: Ein zuverlässiges und vollständiges Verzeichnis aller Arbeiten, die in irgendeinem Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften des Se stehen. Die Literatur ist bis Mitte 1949 berücksichtigt worden. Der umfangreiche und für die Bearbeiter wohl auch etwas undankbare Stoff wird recht übersichtlich gegliedert: Zunächst in die Hauptabschnitte elektrische Leitfähigkeit, Trägheit, Erholung, Ermüdung, Alterung, Herstellung von Photowiderständen. Jeder Abschnitt ist wieder weitgehend unterteilt, so daß nur selten ein Stichwort mehr als eine Druckseite beansprucht.

Es ist eine Eigentümlichkeit aller Halbleiter, zu denen auch das Se gehört, daß das elektrische Verhalten außerordentlich empfindlich von den Präparationsbedingungen abhängt. Darum bleiben quantitative Angaben wertlos, wenn nicht die entscheidenden Parameter erkannt und zahlenmäßig erfaßt worden sind. Diese erst

im letzten Jahrzehnt gesicherte Erkenntnis vermindert den Wert mancher älteren Arbeit erheblich. So weiß man beim Lesen in diesem Heft des „Gmelin" sicher, daß manchmal unwesentliche Arbeiten gleichberechtigt neben sehr wesentlichen stehen. Nur weiß man leider oft gar nicht, welches die wesentlichen und welches die unwesentlichen sind. Gewiß haben die Bearbeiter versucht, das vorliegende Material kritisch zu verwerten, aber leider reichen dazu unsere Kenntnisse nicht immer aus. Wer aus diesem Grund diesen Teil des „Gmelin" manchmal wieder unbefriedigt beiseite legen wird, sollte darum nicht den Bearbeitern einen Vorwurf daraus machen. Ihnen gebührt alle Anerkennung, und niemand, der sich mit dem Selen beschäftigen muß, wird ihnen seinen Dank für ihre große Mühe versagen, die sie für diese übersichtliche und erschöpfende Darstellung aufgewandt haben.

R. W. Pohl (Göttingen)

Ergebnisse der Enzymforschung. Von R. Weidenhagen, Bd. 11, 545 Seiten (Leipzig 1951, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K. G.).

Im 1. Abschnitt des 2. Nachkriegsbandes bespricht R. Abderhalden (Basel) die im Jahre 1909 von E. Abderhalden entdeckten Abwehrprotinasen, deren Nachweis im menschlichen Blut oder Harn zeitweise für die Tumordiagnostik, die Typendifferenzierung von Bakterien und die Diagnose endokriner, bzw. psychogener Störungen von Bedeutung erschien. Es ist noch nicht erwiesen, ob die Abwehrprotinasen in Beziehung zu den Antikörpern stehen, wie überhaupt eine befriedigende Charakterisierung dieser Körperfermente erst dann möglich sein wird, wenn ihre Reindarstellung geglückt ist. In dieser Hinsicht erscheinen die Antivitamine besser fundiert, die im nächsten Kapitel von H. Knobloch (Paris) abgehandelt werden. Bei diesen Wirkstoffen, die im deutschen Schrifttum bisher noch wenig berücksichtigt worden sind, handelt es sich um Substanzen, die den Vitaminen chemisch sehr nahe stehen und sich von ihnen nur durch relativ geringfügige Abweichungen im Molekülaufbau unterscheiden. Ihre antagonistische Wirkung gegenüber Vitaminen, bzw. vitaminhaltigen Fermenten beruht auf dem Prinzip „kompetiver" Hemmung. — Als besonders dankenswert muß der 350 Seiten umfassende Beitrag von K. Bernhauer (Lorsch, Hessen) über „Fortschritte der mikrobiologischen Chemie in Wissenschaft und Technik" empfunden werden. In ihm findet man eine erschöpfende Zusammenfassung der vorwiegend im Ausland in den letzten 10 Jahren erschienenen Arbeiten über die alkoholische Gärung, die anoxydativen und oxydativen Dissimilationsvorgänge, den N.- und S.-Stoffwechsel der Mikroorganismen und insbesondere über die vom ernährungsphysiologischen Standpunkt bedeutungsvolle Eiweiß- und Fettsynthese der Hefezellen. Nach Aufzählung der wichtigsten mikrobiellen Enzyme wird dem Leser in den nachfolgenden Kapiteln eine wertvolle Übersicht über die Wirkstoffe der Mikroben (die pathogenen sind ausgenommen), die Antibiotica und die industriell und volkwirtschaftlich wichtige Verfahrenstechnik der mikrobiologischen Chemie vermittelt.

H. E. Schultze (Marburg-L.)

Die Staublungenerkrankungen. Bericht über die Staublungentagung des Staatsinstituts für Staublungenforschung beim Hygienischen Institut der Universität Münster vom 19.—21. November 1949. Herausgegeben von Prof. Dr. K. W. Jötten und Prof. Dr. H. Gärtner-Münster. — Wissensch. Forschungsberichte, Bd.60, XXIV, 338 Seite mit 139 Abb. (Darmstadt 1950, Verl. Dr. Dietrich Steinkopff.) Preis: brosch. DM 20,—, geb. DM 22,—.

Die Erforschung der Staublungenerkrankungen ist an einem Punkt angelangt, am dem sie einer noch innigeren Beteiligung aller physikalisch-chemischen Grundwissenschaften bedarf. Das ist das Ergebnis des von in- und ausländischen Forschern und Ärzten stark besuchten Kongresses in Münster 1949, aus dessen Verhandlungsbericht einiges die Grundlagenforschung Betreffende kurz referiert sei.

Statt der alten „mechanischen" oder Reiztheorie der Silikose erfreute sich jetzt die „Löslichkeitstheorie" von Kettle weiter Anerkennung: SiO_2 haltiger Staub übt eine pathogene Wirkung dadurch aus, daß er eine toxische Substanz in die Gewebe gibt. Ihr Hauptvertreter E. J. King (London) berichtete eingehend über die Ergebnisse seiner jahrelangen Experimente zur Löslichkeit von Industriestauben und reiner Silikatmineralien einschließlich Quarz (größtenteils Tierversuche) und über die Abhängigkeit der pathogenen Wirkung, für die ein Parallelismus zur Löslichkeit nach wie vor behauptet wird. Die früher abgeleitete Skala der Silikosegefährlichkeit mit Quarz an erster Stelle schien wieder bestätigt für die „Silikosen" nach F. Koelsch (München), indem in Abhängigkeit vom Chemismus des Staubes, sonderlich dem Prozentgehalt an Quarz, ein milderes Krankheitsbild mit „leichterem" Röntgenbild entsteht. A. Policard (Lyon) berichtete über die experimentellen Methoden im Tierversuch, über die Reaktion der Zellen und Gewebe, über den Vergleich von Versuchstier und Mensch. — Die noch strittigen Umstände der Korundschmelzerlungen wurden erneut, ohne eigentliche Klärung, diskutiert. — Methodisches der Staublungenuntersuchungen behandelten auch Beiträge von G. Nagelschmidt (Sheffield), G. Pfefferkorn (Münster), H. König (Göttingen).

In programmatischen Ausführungen wies der pathologische Anatom H. Siegmund (Münster) klar neuer Grundlagenforschung den Weg: Nie bisher wurden die Reaktionen zwischen den Gewebskomponenten und der „Kieselsäure" verfolgt. Angesichts der unübersichtlichen Variabilität des Krankheitsbildes wird engere Zusammenarbeit mit dem Mineralogen verlangt. — In dieser Hinsicht ist das Terrain schon vorbereitet. Die „Löslichkeitstheorie" hat es heute bereits schwer, sich zu behaupten gegen andere Anschauungen, die vorläufig über das Stadium fruchtbarer, die weitere Kausalforschung auf physikalisch-chemischer Grundlage zweifelsohne bestimmender Arbeitshypothesen noch nicht hinausgelangen. Hier sind zu nennen die experimentellen Ergebnisse zur Adsorption organischer Substanzen an Quarz- bzw. Asbestoberflächen sowie über organische Kieselsäureverbindungen von L. Holzapfel (Berlin), sowie die beachtlichen Ausführungen von R. Jäger (Bad Homburg v. d. H.) vom kolloidchemischen Standpunkt aus, die den Betrachtungen des Strukturtheoretikers und Kristallographen (längere Diskussionsbemerkungen des Referenten) weitgehend entgegenkommen.

Auch die Therapie der Leitstaube fand eingehende Behandlung. H. Gärtner (Münster) umriß die ungeklärte Situation der kanadischen Aluminiumprophylaxe, deren wissenschaftliche Grundlagen noch nicht sichergestellt sind, zweifelsohne jedoch auf der Existenz gewisser strukturbedingter adsorptiver Grenzflächen- oder Deckschichten beruhen. — J. King berichtete über diesbezügliche positiv verlaufene Tierversuche. Er mahnte jedoch auch zur Vorsicht, da in so kurzer Zeit angesichts des langsamen Krankheitsverlaufs kein Urteil möglich sei.

H. Seifert (Münster)

Spezial- und Hochveredlungsverfahren der Textilien aus Zellulose. Von F. Weiss-Wien, mit einer Einleitung von W. Reif, Wien. — VII, 311 Seiten mit 59 Abb. (Wien 1951, Springer-Verlag.)

Es wird der heutige Stand der zeitgemäßen Veredlung der Zellulose-Textilien beschrieben: Stärken, Schlichten, Weichmachen. — Veredlung mit Alkalien (Mercerisieren, Kreppen). — Mit Schwefelsäure (Glasbatist, Opalgewebe), mit Salpetersäure (wollartige Baumwolle). — Mit Kupferoxydammoniak (Glanz, Widerstand gegen Schädlinge). — Schwefelsäure und quellend wirkende Salze, auch Harzbehandlung führen zu durchsichtigen Geweben. — p-Toluolsulfochlorid ergibt Immunität, Einführung basischer Gruppen Animalisierung. — Das Knittern hängt ab von mancherlei Faktoren. Praktisch wird die Neigung zum Knittern herabgesetzt. Dies erfolgt mit Hilfe der Reaktionsprodukte des Formaldehyds mit Harnstoff oder Melamin. — Verhütung des Quellens und Schrumpfens, d. h. Maßbeständigkeit wird erreicht mittels Formaldehyd und anderer Vernetzungsmittel. — Hydrophobierung bewirken hochmolekulare Verbindungen, oder Veresterung sowie Verätherung der Zellulosefaser. — Vor der Entzündung schützen neben den bewährten Phosphaten auch Harnstoff oder Dizyandiamid. — Auch der Kampf gegen die Schädlinge verlangt eine entsprechende Ausrüstung. — Im Titel dieses wertvollen Buches sollte „der" durch „für" ersetzt, oder der Wortteil "sverfahren" weggelassen werden.

Die neuzeitliche Veredlung ist auch in meinem Sammelbericht (Kolloid-Z. **113**, 117 und **114**, 177, 1949) aufgenommen, und über die seitherigen Arbeiten von Hartmann, Stoeckhert, Möller, Gutmann, Kainer, Hees u. a. wurde ebenfalls in der Kolloid-Z. 1949—51 berichtet. K. Brass (Prag. z. Z. Lindau)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Gregor, H. P., F. Gutoff, und J. I. Bregman-New York, **Untersuchungen über Ionenaustauscherharze. 2. Teil. Teilchenvolumina verschiedener Kationenaustauscherharze.** (J. Colloid Sci. **6**, 245, 1951). (25 S.)

Das Volumen und die Zusammensetzung mehrerer Kationenaustauscherharze (sulfonierte Polystyrol-Divinylbenzolharze, sulfonierte Harze auf Phenolbasis und Glaukonit) wurden bei verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt. Es wurde gefunden, daß das Volumen mit dem (hydratisierten) Ionenvolumen des Austauschkations zunimmt. Dies trifft aber nicht zu, wenn ein Ionenpaar zwischen der Sulfonatgruppe und einem Ion gebildet wird. Dieser Befund wird auf Grund der Theorie von Bjerrum, Harned und Stokes-Robinson erörtert. Verfasser beschreiben das Quellen von Harzen mit verschiedenen Vernetzungsgraden mit Hilfe eines osmotischen Modells und vergleichen mehrere sulfonierte Polystyrol-Divinylbenzolharze. Das Quellen und die Zusammensetzung einer Harzphase mit mehr als einer Art von Austauschkationen wurden untersucht und die reinen molaren Partialvolumina berechnet. Ferner wird das Entquellen der Harze in konzentrierten Elektrolytlösungen beschrieben und der mittlere Ionenaktivitätskoeffizient des beweglichen Elektrolyten innerhalb der Harzphase berechnet. Dieser Aktivitätskoeffizient nimmt sehr stark ab, wenn die Konzentration in der äußeren Lösungsphase zurückgeht.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Hayworth, C. G.-New York und R. E. Treybal. **Tropfenbildung in Systemen aus zwei flüssigen Phasen.** (Ind. Eng. Chem. **42**, 1147, 1950). ($7^1/_2$ S.)

Die Tropfenbildung in Systemen, die aus zwei flüssigen Phasen bestehen, wird wegen ihrer Bedeutung für die Extraktion untersucht. Die experimentelle Anordnung besteht aus einer Säule, durch die eine kontinuierliche Phase strömt. Aus der entgegengesetzten Richtung tritt die 2. Phase in die Säule ein, dispergiert sich und perlt infolge größerer oder kleinerer Dichte fallend oder steigend durch die erste Phase hindurch. Aus den photographischen Aufnahmen ergibt sich, daß die Tropfenbildung bis zu Austrittsgeschwindigkeiten von 10 cm/sec vollständig, bis 30 cm/sec weniger reproduzierbar ist. Bei hohen Geschwindigkeiten werden Form und Größe ungleichmäßig. Die Größe nimmt bis 10 cm/sec zu, um dann wieder kleiner zu werden. Sie nimmt außerdem zu, wenn der Durchmesser der Austrittsdüse wächst, wenn die Grenzflächenspannung ansteigt und wenn die Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen abnimmt.

H. Lang (Mannheim)

Balázs, N. L.-Amsterdam, Holland, **Viskosität binärer Flüssigkeitsmischungen.** (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 412, 1951). (6 S.) Es wird ein Näherungsausdruck für die Viskosität binärer Flüssigkeitsmischungen abgeleitet. Die Eyringsche Theorie des viskosen Fließens wird in abgeänderter Form mit dem statistischen Modell von Guggenheim für streng reguläre Lösungen kombiniert, wobei die Bragg-Williamssche Näherung benutzt wird. Die theoretisch abgeleitete Beziehung stimmt mit der empirisch von Powell, Roseveare und Eyring gefundenen überein.

H. Leugering (Kelheim/D.)

De Groot, S. R. und H. A. Tolhoek-Utrecht, Holland, **Das elektrochemische Potential.** (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 419, 1951). (2 S.)

Es wird die Frage behandelt, ob in elektrolytischen Zellen das chemische Potential μ_K der k-ten Komponente und das elektrische Potential φ unabhängig voneinander gemessen werden können. Die Überlegungen basieren auf der Thermodynamik irreversibler Prozesse, wobei jedoch nur die wesentlichen Gedankengänge mitgeteilt werden. Für Elektrolytlösungen sind im allgemeinen μ_K und φ nicht getrennt meßbar. Auf gewisse Ausnahmen wird kurz hingewiesen.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Görtz, H., Fr. Hartmann und R. Wolff-Göttingen, **Der onkotische Druck von Eiweißgemischen.** (Naturwiss. **38**, 305, 1951). (2 S.)

Mit einer hier begründeten Virialgleichung läßt sich der onkotische Druck aus der Konzentration eines Proteins in guter Übereinstimmung mit den Messungen ermitteln, und dasselbe gilt für einfache und selbst kompliziertere Eiweißgemische, so daß die Näherungsformeln der Literatur aufgegeben werden können.

(H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hirsch, P., Utrecht-Holland, **Verhalten von Membranen zwischen Elektrolyt-Lösungen. Teil I.** (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 567, 1951). ($10^1/_2$ S.)

Das Verhalten von mit Elektrolytlösungen im Kontakt stehenden Membranen wird studiert. Es werden Potentialmessungen an Zellophan-Membranen in NaCl- und KCl-Lösungen durchgeführt (Verhältnis der Konzentrationen auf beiden Seiten der Membran jeweils 1:10). Das pH war auf beiden Membranseiten gleich. Aus den Messungen geht hervor, daß das pH von großem Einfluß auf das Membran-Diffusionspotential (MP) ist. Die Differenz zwischen MP und freiem Diffusionspotential war bei den Messungen mit KCl und NaCl gleich groß. Sie wächst mit dem pH gemäß einer Beziehung, die der Dissoziation einbasischer Säuren entspricht. Es wird angenommen, daß ein enger Zusammenhang zwischen dem MP und der Dissoziation der Säuregruppen der Membransubstanz besteht.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Roll, A.-Stuttgart, **Über den Einfluß von Ultraschall auf elektrolytische Vorgänge. IV. Einfluß von Ultraschall auf die Glanzabscheidung von Nickel.** (Z. f. Metallkunde **42**, 238, 1951). (5 S.)

Untersucht wurde der Einfluß von Ultraschall (34 kHz) auf die Oberfläche von elektrolytisch abgeschiedenem Nickel, wobei das Ultraschallfeld parallel zur Kathode gerichtet war. Die Gebiete des Glanzniederschlags werden mit wachsender Schallintensität nach höheren Stromdichten hin verschoben. Bei Einwirkung von Ultraschall erhalten die Metallionen eine sich der Wanderungsgeschwindigkeit überlagernde Bewegungskomponente, so daß die Ionen unter einem bestimmten Winkel auf die Kathode auftreffen. Ist dieser kleiner als der für Glanzniederschläge günstige, entstehen körnige Niederschläge. Ist er größer, entstehen unebene, jedoch glänzende Niederschläge. Unter diesen einfachen Gesichtspunkten werden ferner andere bekannte Tatsachen der elektrolytischen Metallabscheidung diskutiert.

F. Peters (Hagen)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Roll, A. und C. Schrag-Stuttgart, **Über den Einfluß von Ultraschall auf elektrolytische Vorgänge. III. Der Einfluß der Frequenz auf die Rührwirkung des Ultraschalls.** (Z. Metallkde. **42**, 197, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Die Untersuchung der Rührwirkung des Ultraschalls auf elektrolytische Vorgänge bei Frequenzen von 560 Kilohertz, 43 kHz, 15 kHz und 100 Hz ergab entgegen den aus früheren Versuchen folgenden Annahmen anstatt einer Frequenzunabhängigkeit eine Abnahme mit steigender Frequenz. Da die Kathode sich im Schwingungsbauch des Schallstrahlungsdruckes befand, ist es qualitativ verständlich, daß die Schalleinwirkung bei niederen Frequenzen stärker ist als bei höheren. Es bleibt noch offen, wie weit die festgestellte Frequenzabhängigkeit durch die Versuchsanordnung bedingt war.

F. Peters (Hagen)

Gerbes, W.-Güntering, **Zur instationären laminaren Strömung einer inkompressiblen, zähen Flüssigkeit in kreiszylindrischen Rohren.** (Z. angew. Physik **3**, 267, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Mit Hilfe der Laplace-Transformation werden der Anlaufvorgang bei plötzlichem Anlegen eines konstanten Druckes an ein mit einer inkompressiblen, zähen Flüssigkeit gefülltes, kreiszylindrisches Rohr, das Auslaufen der Strömung bei plötzlichem Wegnehmen des Druckes und der eingeschwungene Zustand beim Einwirken eines harmonisch schwingenden Druckes auf das Rohr untersucht. Es zeigt sich, daß die Hagen-Poiseuillesche Geschwindigkeitsverteilung nur als Grenzzustand bei stationärer Strömung besteht, und beim Anlaufvorgang und beim Auslaufen der Strömung treten stark abweichende, unter sich verschiedene Geschwindigkeitsverteilungen auf. Beim Einwirken eines harmonisch schwingenden Druckes bildet sich als Grenzfall eine harmonische Schwingung gleicher Frequenz aus, deren Amplitude mit steigender Frequenz absinkt. Bei wachsender Frequenz verschiebt sich das Maximum der Geschwindigkeitsamplitude immer mehr gegen die Rohrwand.

F. Peters (Hagen)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Gaudin, A. M., H. R. Spedden und M. P. Corriveau-Cambridge, Mass., **Die Adsorption von Silberion durch Zinkblende.** (Mining Engin. **3**, 708, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Zwischen Zinkblende und $AgNO_3$-Lösung findet bei langsamem Durchfluß durch eine Austauschkolonne eine rasch verlaufende Basenaustauschreaktion statt, wobei die Blende dunklere Farbe annimmt. Daneben scheint eine langsam verlaufende Diffusionsreaktion innerhalb der festen Phase vor sich zu gehen. Die der $AgNO_3$-Lösung zugesetzten Spuren von radioaktivem ^{110}Ag zeigen zwar in einem Zählgerät den Durchbruch der Lösung an, gestatten aber keine Verfolgung des Adsorptionsvorganges. Ähnlich, aber ohne Nebenreaktion, verläuft die Adsorption von Kupferion an Zinkblende.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Erbacher, O.-Tailfingen, **Über die elektrostatische Behinderung der Ionenadsorption an Metalloberflächen.** (Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **54**, 369, 1950). (5 S.)

Meist wird angenommen, daß die Adsorptionswärme mit steigender Bedeckung deshalb abnimmt, weil eine Anzahl aktiver Stellen mit verschiedenem Potential vorliegt. Die algebraische Addition der entsprechenden Langmuir-Isothermen soll dann die Ostwald-Isotherme der Gesamtadsorption ergeben. Im Falle der Adsorption von Bi- und Pb-Ionen an Ag-Metall ergeben sich Widersprüche zu dieser Anschauung. Die gefundenen Ostwald-Isothermen lassen sich nicht auf verschieden aktive Zentren zurückführen, sondern erklären sich, wenn man eine elektrostatische Behinderung bei der Ionenadsorption annimmt.

H. Lang (Mannheim)

Hill, T. L.-Bethesda, Maryland, **Bemerkung über die Adsorption von Gasen in Kapillaren und an kleinen Teilchen. (Kondensationskeimbildung.)** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1186, 1950). ($5^1/_2$ S.)

Unter Annahme eines einfachen Kraftgesetzes wird aus der potentiellen Energie der Moleküle in einer nicht zu dünnen adsorbierten Schicht die Gleichung der Adsorptionsisotherme für eine ebene Fläche abgeleitet und die gleiche Betrachtungsweise dann auf Kugelflächen und dicht benachbarte parallele Ebenen angewandt. Die erhaltenen Kurven werden diskutiert. Die Bedingung für die Mindestgröße eines Kondensationskeimes und das Zustandekommen der kapillaren Kondensation durch Abschneiden eines Instabilitätsbereiches der Adsorptionsisotherme werden anschaulich gemacht.

F. Hock (Gießen)

Cramer, Fr.-Heidelberg, **Die Papierchromatographie der Zucker.** (Angew. Chem. **62**, 73, 1950).

Mit der Papierchromatographie wurden in der Zukkerchemie bereits viele Fortschritte erzielt. Die Technik ist die gleiche wie die zur Trennung der Aminosäuren. 30 γ Zucker genügen zur Trennung. Die reduzierenden Zucker weist man durch Besprühen des Chromatogramms mit ammoniakalischer Silbernitratlösung nach. m-Phenylendiamin bildet mit Zucker Acridinderivate, die fluoreszieren. Weitere Nachweisreagenzien sind Anilinphthalat, Benzidin, 3.4-Dinitrobenzoesäure in 1%iger Lösung von 2 n-Soda. Nichtreduzierende Zucker erkennt man mit der Naphthoresorzinprobe. Die durch Papierchromatographie aus einem Gemisch abgetrennten Zucker können auch quantitativ bestimmt werden.

Rauen (Frankfurt/M.)

Jones, D. C. und E. W. Birks-University of London, **Die Adsorptionsisotherme von Langmuir und von Brunauer, Emmett und Teller mit n = 2.** (J. Chem. Soc. April **1951**, 1127). (3 S.)

Die Adsorptionsisothermen von Brunauer, Emmett und Teller und von Langmuir werden miteinander verglichen unter der Annahme, daß die Zahl der Mehrfachschichten auf n = 2 beschränkt ist. Das Verhältnis der Lebensdauer σ_1 und σ_2 der in der 1. und 2. Schicht adsorbierten Teilchen ist von großer Bedeutung für die Gestalt der Isotherme. Für $c = \sigma_1 : \sigma_2 = 4$ wird eine Hyperbel erhalten, die durch den Nullpunkt geht. In diesem Fall liefert die Doppelschichten-Adsorption die gleiche Isotherme, wie sie nach Langmuir für Einfachschichten-Adsorption erhalten wird. Für $c \gtrless 4$ treten Abweichungen von der Hyperbelform auf, die in einfacher Weise von c abhängen.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Brown, C.-Schenectady, New York, **Über adsorbierte Filme aus binär flüssiger Lösung.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1278, 1950). ($3^1/_2$ S.)

Meßergebnisse anderer Autoren über die Adsorption schwach löslicher organischer Verbindungen aus wäßriger Lösung an verschiedene Kohlenarten werden daraufhin untersucht, ob die Schichten der Gleichung $\pi = a - b\,\sigma$, durch die ein kondensierter Film definiert wird, genügen. (π = Spreitungsdruck; a, b = Konstante; σ = Fläche pro Molekül.) Ein solcher Film hat die Adsorptionsisotherme $\log p/p_o = B - A/(x/m)^2$, die für adsorbierte Dämpfe abgeleitet wurde. (p = Druck; B, A = Konstante; x/m = spezifische Adsorption in Millimol je Gramm.) In einem weiten Konzentrationsbereich erfüllen auch die untersuchten Lösungen diese Isotherme (für Konzentration an Stelle des Druckes), lassen sich also nach der auf der Hypothese von der verdichteten Schicht aufgebauten Theorie von Harkins-Jura behandeln, was eine gute Ergänzung der Betrachtungsweise nach der Theorie von Brunauer, Emett und Teller darstellt.

F. Hock (Gießen)

Razouk, R. I. und M. A. El Gobeily-Kairo, **Die Ausdehnung aktiver Kohle bei Adsorption von Gasen und Dämpfen.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1087, 1950). (11 S.)

Nach einer Theorie von Bangham (Proc. Roy. Soc. A **147**, 175) ist die lineare Ausdehnung der Kohle proportional der Verringerung der freien Oberflächenenergie durch adsorbierte Schichten. Es gilt dann $\lambda/\Sigma = M/RT \cdot dx/sd\,(\ln p)$, wobei λ die Proportionalitätskonstante zwischen prozentualer Ausdehnung x und freier Oberflächenenergie, Σ die spezifische Oberfläche der Kohle und s die adsorbierte Masse in g bedeuten. (Übrige Bezeichnungen wie üblich.) Zur Prüfung der Konstanz von λ/Σ wurde die Ausdehnung eines Kohlestabes durch Übertragung der Verbiegung einer Quarzfeder auf einen langen Zeiger gemessen. Der Expansion folgt bei niedrigen Temperaturen oft eine geringe Kontraktion, die durch Phasenänderungen des Adsorbates erklärt wird. Über die Art der Oberflächenbedeckung können Schlüsse gezogen werden aus der molekularen Expansionskurve $Mx/s = f(x)$. Mit CH_3OH, CO_2, NH_3, O_2, SO_2 bei verschiedenen Temperaturen ergab sich eine Konstanz von λ/Σ auf $\pm 2\%$ bei größten Abweichungen von 10%. Aus den Meßkurven wird geschlossen, daß die adsorbierten Schichten ähnliche Zustandsgleichungen haben wie Flüssigkeitsfilme auf Wasser. Auch bei Sättigung war die Adsorption geringer als monomolekularer Bedeckung entspricht.

Fr. Hock (Gießen)

b) Oberflächeneigenschaften

Stricker, W. und F. Hazel-Philadelphia. **Die Adhäsion von Leuchtstoffen an Kathodenstrahlschirmen.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1045, 1950). (8 S.)

Zur Herstellung von Leuchtschirmen läßt man meist eine Suspension des Leuchtstoffes in einer Lösung von $K_2O \cdot SiO_2$ und Alkalisalzen sich absetzen. Der Einfluß der Art und Konzentration der Zusätze auf die Adhäsion wird untersucht. Verschiedene Arten von Leuchtstoffen mit Korngrößen zwischen 5 und 15 μ verhielten sich gleich. Mit weniger als 0,5% Silikat zieht sich der Niederschlag wegen negativer Aufladung von Glas und Leuchtstoff zusammen. Bei höherer Konzentration wird das Potential des Glases kleiner und der Niederschlag wird gleichmäßig, haftet aber nicht. Bei Zusatz von Na_2SO_4 und anderen Salzen bilden sich Sauerstoffbrücken zwischen dem an Glas und Leuchtstoff adsorbierten Silikat. Zu starke Zusätze führen zur Gelbildung. Säure beschleunigt den langsamen Prozeß, verringert aber die Festigkeit.

Fr. Hock (Gießen)

El Wakkad, S. E. S. und Salem, T. M.-Kairo, **Bildung von Oxydfilmen auf Metalloberflächen in wäßrigen Lösungen und die Bestimmung ihrer Normalpotentiale. II. Die Quecksilberelektrode.** In einem großen pH-Bereich wurden die Spannungen verschieden präparierter Quecksilberlelektroden in Luft und unter Luftabschluß gemessen und daraus die Existenz einer Oxydschicht auf der ungeschützten Elektrode bewiesen. Zusatz von Quecksilberoxyd erhöhte das Potential der mit Oxydhaut behafteten Elektrode. Dafür werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert, ohne daß eine Entscheidung getroffen wird. Unter Verwendung der eingehend beschriebenen Technik zur Vermeidung der Oxydschicht wurde das Normalpotential zu 0,7971 V bei 25° C bestimmt gegenüber 0,7988 V in Luft.

F. Hock (Gießen)

Colchiman, E. L. **Oberflächen- und Grenzspannungs-Titration langkettiger quaternärer Salze mit Bromphenol- und Bromthymol-Blau-Lösungen.** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 1795, 1951). (3 S.)

Ergebnisse von Titrationen quaternärer langkettiger Salze mit Bromphenol- und Bromthymolblau-Lösungen bei gleichzeitiger Messung der Oberflächenspannung und Tropfzeit werden mitgeteilt. Diese Messungen eignen sich zur quantitativen Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe. Auf die Zusammenhänge der beobachteten Erscheinungen mit Fragen der Polarographie wird eingegangen.

H. Leugering (Kelheim/D)

Carman, P. C. und P. le R. Malherbe-Pretoria, **Schnellbestimmung der Oberfläche von Farbpigmenten und anderen feinen Pulvern.** (J. Applied Chem. **1**, 105, 1951). (4 S.)

Die in einer früheren Mitteilung (J. Soc. chem. Ind. **69**, 134, 1950) mitgeteilten Ergebnisse werden erweitert. Kleine Teilchen von ca. 3 μ Durchmesser zeigen Übereinstimmung zwischen dem mikroskopisch ermittelten Durchmesser, der durch Luftpermeabilität und der mittels Stickstoffadsorption bestimmten Oberfläche. Gewisse mit dem Elektronenmikroskop vermessene Teilchen geben bei Permeabilitätsmessung und Adsorptionsmessung befriedigende Übereinstimmung. Bei Teilchen unter 0,1 μ ist der Luftstrom fast ausschließlich durch Molekularströmung bestimmt. Die Übereinstimmung zwischen den durch Luft-Permeabilität und Stickstoffadsorption gemessenen Oberflächen bleibt jedoch gut, mit gelegentlichen Ausnahmen, wo man poröse Partikel vermutet. Im Fall der feinsten Partikelchen könnte die Oberflächendiffusion der adsorbierten Moleküle störend wirken. In diesem Falle ist zu empfehlen, die Helium-Permeabilität anstatt der Luftpermeabilität zu messen.

F. Peters (Hagen)

Simnad, M. T.-Pittsburgh, und R. C. Ruder-Wilmington, **Der Austauschvorgang zwischen radioaktiven Ionen in Lösung und Metalloberflächen.** (Journ. Electrochem. Soc. **98**, 301, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Der Austauschvorgang zwischen Metalloberflächen und Ionen in Lösung wurde untersucht, indem Metallstücke mit verschiedenartiger Oberflächenbehandlung bei Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff in Lösungen mit radioaktiven Kobaltionen getaucht wurden. Nach wechselnden Eintauchzeiten wurden die Metalle abgewaschen und die Verteilung des radioaktiven Kobalts auf der Oberfläche durch Radiogramme sichtbar gemacht. Die Ergebnisse zeigen, daß die Wirkung der Lokalelemente infolge der Potentialdifferenzen auf der Metalloberfläche deren angenommene Radioaktivität bestimmt. Unter Anwendung des Faradayschen Gesetzes war es möglich, auf Grund der erworbenen Radioaktivität die Größe der Lokalelementströme auf den Metalloberflächen abzuschätzen.

F. Peters (Hagen)

JuChin Chu, C. C. Taylor-Buffalo N Y und D. J. Levy-Monsanto Ill., **Der Wirkungsgrad einer Flüssigkeits-Flüssigkeitsextraktion und seine Beziehung zur Grenzflächenspannung.** (Ind. Eng. Chem. **42**, 1157/63, 1950). ($6^1/_2$ S.)

Wenn man bei einer Flüssigkeits-Flüssigkeitsextraktion oberflächenaktive Stoffe in kleinen Mengen zusetzt, kann man die Trennwirkung erhöhen. Als kontinuierliche Phase wird Benzol, dem Benzoesäure beigemischt ist, durch eine Füllkörpersäule hochgepumpt, während von oben infolge seines eigenen Gewichtes Wasser in Form dispergierter Tropfen nach unten sinkt und dabei Benzoesäure auswäscht. Dem Benzol werden „Aerosol OT", „Naccolene F", „Santomerse D", Trihydroäthylaminstearat oder Diäthylenglykoldilaurat zugesetzt. 0,15% „Naccolene" erhöhen den Wirkungsgrad der Extraktion um 46%. Bei stark oberflächenaktiven Stoffen nimmt der Wirkungsgrad mit der zugesetzten Menge zu. Bei schwächer oberflächenaktiven Stoffen durchläuft der Wirkungsgrad ein Maximum. Man kann dies so erklären: Wenn die Oberflächenspannung herabgesetzt wird, entstehen zwar kleinere Wassertröpfchen in größerer Zahl; bei wachsender Grenzflächenkonzentration bildet sich aber in der Grenzfläche ein Diffusionswiderstand aus.

H. Lang (Mannheim)

Tollert, H., **Über die Gültigkeit des Stefanschen Satzes für assoziierte Flüssigkeiten.** (Z. Naturforschg. **3b**, 249, 1948). (5 S.)

Der Quotient φ aus Verdampfungsenergie und gesamter molarer Oberflächenenergie soll, wenn die Gas- und flüssige Phase den gleichen Molekülzustand besitzen, zwischen 3 und 4 liegen. Für Dipolflüssigkeiten steigt dieser Quotient auf höhere Werte, für Wasser auf 6,8. Den Assoziationsteil dieses φ-Wertes kann man auf folgende Weise eliminieren: Man ordnet die Molvolumina des Kristallwassers anorganischer Salze nach der Bindungsfestigkeit und extrapoliert auf die Bindungsfestigkeit Null. Der so gefundene Grenzwert von 11,6 cal/Mol entspricht der „wahren" Molwärme des Wassers und die Abweichung von der „scheinbaren" Molwärme dem Assoziationsanteil. Wenn man die Verdampfungsenergie in dem gleichen Verhältnis aufteilt, wird $\varphi = 4{,}21$.

H. Lang (Mannheim)

d) Heterogene Katalyse

Dowden, D. A.-Durham, **Heterogene Katalyse, Teil 1. Theoretische Grundlage.** (J. Chem. Soc. **1950**, 242). ($2^1/_2$ S.)

Bei der heterogenen Katalyse wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Bildung eines chemiesorbierten Komplexes geregelt, welche an die feste Oberfläche durch Ionen- oder Kovalenzkräfte gebunden ist. Es werden für den Fall, daß sich an der Metalloberfläche Ionen bilden, die für die Katalyse günstigen Bedingungen beschrieben: Zwischen dem Vorzeichen des Ions, der Größe des Ionisationspotentials, der Austrittsarbeit und der Änderung der Elektronenenergiedichte besteht ein Zusammenhang. Im Falle kovalenter Bindungen wird die Bindung an Metalle begünstigt, wenn leere atomare d-Bahnen zur Verfügung stehen oder die Elektronenenergie an der Fermi-Oberfläche groß ist. Bei Halbleiter-Katalysatoren hängt die Aktivität mit Störstellen zusammen. Isolator-Katalysatoren (z. B. Al_2O_3) können infolge eines Protonenaustausches wirksam sein, der bei Vorhandensein von Kationen-Störstellen leicht vonstatten geht.

H. Lang (Mannheim)

Reynolds, P. W.-Durham, **Heterogene Katalyse. Teil 2. Hydrierung mit Hilfe binärer Legierungen.** (J. Chem. Soc. **1950**, 265). ($6^1/_4$ S.)

Die einfache geometrische Theorie kann die große Differenz in der Aktivität der Hydrierung der Metalle der Gruppe 8 einerseits und der Gruppe 1b andererseits nicht erklären. Die in Teil 1 niedergelegten Anschauungen bringen die Aktivität der Metalle der 8. Gruppe mit den Lücken in den 3d-, 4d- und 5d-Energieniveaus in Zusammenhang, welche bei den Metallen der Gruppe 1b aufgefüllt sind. Durch die Untersuchung von 3 Reihen von Nickel-Kupfer-Katalysatoren wird gezeigt, daß die Aktivität in dem gleichen Maße abnimmt, in dem die 3d-Bänder durch die Valenzelektronen des Cu aufgefüllt werden. Gleichzeitig dehnt sich das Kristallgitter etwas aus, was nach der einfachen geometrischen Anschauung zu einer Zunahme der Aktivität führen müßte.

H. Lang (Mannheim)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Berkowitz, N.-London, **Über die kolloide Struktur der Kohle.** (Brennstoff-Chemie **32**, 225, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Verf. gibt eine Übersicht über die vornehmlich in England gewonnenen Erkenntnisse über die kolloide Struktur der Kohle. Behandelt werden die Methoden

zur Bestimmung der inneren Oberfläche der Kohle (bis zu 380 m^2 je Gramm) durch Messung der Benetzungswärme, die daraus abgeleitete Mizellengröße (170 bis 180 Å), ein aus gemessenen Werten der Porosität, der spezifischen Oberfläche und der Dichte berechnetes Strukturmodell, dessen Teilchengröße gut mit der aus der Benetzungswärme abgeleiteten übereinstimmt, die intermizellaren Kräfte in der Kohle, die Struktur der Mizellen, die Strukturänderungen bei der Verkokung und die Beziehungen zwischen Kohlestruktur und Kohlenutzung.

F. Peters (Hagen)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Shukla, G. K. und S. Gosh-Allahabad, Indien, **Beziehung zwischen Viskosität und Gelbildung bei einem Eisensilikat-Sol.** (J. Ind. Chem. Soc. **27**, 323, 1950). (8 S.)

Im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Poiseuilleschen Gesetzes wird die Beziehung zwischen Viskosität und Gelbildungstendenz bei einem Eisensilikat-Sol für verschiedene durch Dialysieren erzeugte Reinheitsgrade gemessen. Eine Tendenz zur Gelbildung zeigt sich nach längerem Dialysieren, nach Zugabe von Elektrolyten sowie bei Erwärmung. Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz und Gelbildungstendenz stehen in einem Zusammenhang.

H. Leugering (Kelheim/D)

La Mer, C. K. und R. H. Dinegar-Columbia University, **Theorie, Darstellung und Bildungsmechanismus monodisperser Hydrosole.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4847, 1950). (8 S.)

Monodisperse Kolloide, die Tyndall-Spektren höherer Ordnung aufweisen, werden hergestellt, indem in Äthanol bzw. Aceton gelöster Schwefel durch sorgfältige Wasserzugabe gefällt wurde. Die Beziehung zwischen Schwefelkonzentration und Wassergehalt beim kritischen Punkt von Schwefel-Äthanol-Wasser-Mischungen wurde ermittelt. Die so hergestellten Sole wurden nach der Lichtstreuungsmethode untersucht; Größe, Zahl und Ladung der Teilchen liegen im gleichen Bereich wie bei Solen, die durch Zersetzung von Thiosulfatlösungen durch Säurezusatz erhalten werden. — Die Geschwindigkeit des Teilchenwachstums von nach der Verdünnungsmethode erhaltenen Solen wird gemessen. In einer qualitativen Betrachtung wird auf die Bedingungen zur Erzeugung monodisperser Schwefel-Sole nach der Verdünnungs- bzw. Zersetzungsmethode eingegangen.

H. Leugering (Kelheim/D)

Mardles, E. W. J. und A. De Waele-Farnborough, England, **Einige Gesichtspunkte zur Rheologie und Stabilität von Emulsionen und Suspensionen.** (J. Coll. Sci. **6**, 42, 1951). (14 S.)

Das rheologische Verhalten von Emulsionen und Suspensionen wird im Zusammenhang mit den Eigenschaften von an der Oberfläche der dispergierten Teilchen adsorbierten Filmen betrachtet. Änderungen in der Zusammensetzung der Flüssigkeiten sowie geringe Zusätze hochmolekularer Stoffe bewirken u. U. durch Beeinflussung der Eigenschaften der Grenzflächenfilme erhebliche Veränderungen der Thixotropie usw. Z. B. bewirkt eine Vergrößerung der zwischen den Teilchen wirkenden Reibungskräfte eine Erhöhung des Sedimentvolumens und der spezifischen Viskosität. Die Gesichtspunkte sind insbesondere für die Theorie der konzentrierten Emulsionen von Wert. Es wird erwartet, daß der weitere Fortschritt auf diesem Gebiete von den Ergebnissen der Untersuchungen über Eigenschaften dünner an Grenzflächen adsorbierter Filme sowie über Reibungsmessungen bei kleinen Drucken stark beeinflußt wird.

H. Leugering (Kelheim/D)

VI. Hochpolymere Stoffe

b) Uebrige Kohlenhydrate

MacWilliam, I. C. und E. G. V. Percival-Edinburgh, **Die Konstitution von Gerstenstärke.** (J. Chem. Soc., Sept. **1951**, 2259). (8 S.)

Gerstenstärke enthält 19% Amylose, die durch wiederholtes Umfällen mit Butanol sehr rein erhalten werden konnte, und ähnelt darin den anderen Getreidestärken. Die Trennung der Amylose vom Amylopektin wurde sehr sorgfältig nach 4 Verfahren durchgeführt, doch waren im günstigsten Falle noch immer 2% Amylose im Amylopektin vorhanden. Es scheint daher auch in der Gerstenstärke eine geringe Menge von Amylopektin untrennbarer Amylose vorhanden zu sein. Methylierungsversuche ergaben, daß die Amylose aus vorwiegend unverzweigten Ketten von durchschnittlich 400 1:4-α-verbundenen Glukoseeinheiten besteht. Weiterhin ist im Amylopektin eine nicht reduzierbare Endgruppe auf 25 Glukosereste vorhanden. Dieses Ergebnis wurde auch durch eine Perjodat-Oxydation bestätigt, die außerdem zeigte, daß über 86% der Verzweigungsbindungen des Amylopektins aus 1:6-Bindungen bestehen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

d) Elastomere und Weichmacher

Lepetit, F.-Inst. Français du Caoutchouc, **Die Trocknung der aus Latex geformten Gegenstände I.** (Rev. gén. Caoutch. **28**, 492, 1951). ($6^3/_4$ S.)

Einfluß der Dichte, der Temperatur und Bedeutung der Synaeresis werden hervorgehoben. Bei Beginn des Trocknens überwiegt die Verdampfung des Wassers, wird aber dann durch die Diffusion ersetzt, die wiederum von der Dichte des Musters abhängig ist. Da die Vulkanisation gleichzeitig mit der Trocknung beginnt, so wird die Entfernung des Wassers durch Diffusion erleichtert, wobei Äthylphenyldithiocarbamat als geeigneter Beschleuniger zu bezeichnen ist. Es wird ein industrieller Trockner beschrieben, und seine besten Betriebsbedingungen werden ermittelt.

K. Steiner (Dachau)

Bocquet, M.-Inst. franç. du Caoutch., **Möglichkeiten einer Verbreitung der afrikanischen Heveakultur.** (Rev. gén. Caoutch. **28**, 453, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Afrika könnte zur Produktion von Wild- und Plantagenkautschuk wesentlich beitragen, sobald das Problem einer besseren Organisation seiner Arbeitskräfte gelöst sein und sofern es der Weltbedarf erforderlich machen wird.

K. (Steiner (Dachau)

Institut Français du Caoutchouc, **Besonders gekennzeichnete Kautschuksorten.** (Sonderschrift **1949**.)

Es wird eine Kennzeichnung der Rohkautschuke nach der Mooney-Viskosität und nach der Vulkanisationsgeschwindigkeit vorgeschlagen. Sorten mit einer M.-Viskosität über 87° sollen mit einem ×, solche mit einer M.-Viskosität zwischen 87° und 73° mit einer 0 und solche mit einer M.-Viskosität unter 73° mit einem — gekennzeichnet werden. Die Vulkanisationsgeschwindigkeit soll nach den Vorschriften der A.S.T.M. und

der französischen Norm T. 43-001 ermittelt werden. Sie gilt als langsam (rote Kennzeichnung), wenn die 600%-ige Dehnung durch eine Belastung bis 30 kg/cm² erfolgt, als mittel (gelb) bei einer Belastung von 31 bis 50 kg/cm², als schnell (blau) bei einer Belastung über 50 kg/cm². K. Steiner (Dachau)

Bekkedahl, N., F. A. Quinn und E. W. Zimmerman, **Die Vulkanisation synthetischer Kautschuke nach dem Peachey-Verfahren.** (Rev. Gén. Mat. Plast. **27**, 1951; Sonderheft: Caoutchoucs et Latex Artificielles **3**, 2, 1951). (5 S.)

Das Peachey-Verfahren, das auf der nacheinander folgenden Einwirkung von SO_2 und H_2S auf das zu vulkanisierende Kautschukmaterial beruht, kann nach Versuchen, die im National Bureau of Standards in Washington durchgeführt worden sind, auch auf synthetische Kautschuke angewendet werden. Vergleichsweise wurden folgende Produkte der Vulkanisation unterworfen: Naturkautschuk, GR-S (Kopolymer aus Butadien + Styrol), GR-M (Polychloroprenkautschuk), GR-I (Kautschuk aus Isobutylen + Isopren), GR-A (Kautschuk aus Butadien + Acrylnitril), Hycar OR-15 (ähnlich wie GR-A), Hycar OR-25 (ähnlich wie OR-15, aber mit weniger Acrylnitril), Hycar OS-10 (ähnlich wie GR-S, aber höherer Styrolgehalt), Hycar OS-20 und OS-30 (ähnlich wie GR-S). Die Versuchsanordnung wird beschrieben. Am günstigsten wurde mit einem Zyklus von 5 Minuten SO_2 und 5 Minuten H_2S und jeweils 10 Sekunden Luftdurchblasen gearbeitet. Das Vulkanisationsoptimum liegt zwischen 1 und 3% S. z. B. GR-I GR-M. Über 3% S enthaltende Vulkanisate sind lederartig. Das bei der Reaktion entstehende Wasser scheint gewissen Einfluß auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit zu haben, ebenso ZnO und Stearinsäure, Beschleuniger dagegen nicht. Mischpolymerisate mit einer geringeren Anzahl von Doppelbindungen nehmen den S langsamer auf, ist aber noch bei einem S-Gehalt von 15% untervulkanisiert.

K. Steiner (Dachau)

Schroeder, W. D. und G. L. Brown-Forschungslaboratorium der Roehm u. Haas Co., Philadelphia, **Natriumpolyacrylat als Latex-Verdicker.** (Rubber Age **35**, 433, 1951). (4 S.)

Das in 12,5%iger wäßriger Lösung unter dem Namen „Acrysol GS" in den Handel kommende Na-akrylat findet als Latex-Verdicker Verwendung. Es wurde meist auf 5% verdünnt und nach Zugabe von Latex zu dieser Lösung und sorgfältigem Rühren nach 24stündigem Stehen bei 68° F im Brookfeld-Viskosimeter LV geprüft. Die Viskosität steigt mit der Konzentration an Akrysol GS, jedoch nicht so sehr, wie nach Zugabe von wäßrigen Lösungen von Methylzellulose und besonders Natriumkarboxylmethylzellulose. Bei Verwendung der unverdünnten Acrysol GS-Lösung ist die Temperaturabhängigkeit bei niedrigen Temperaturen größer als bei mittleren. Im alkalischen Gebiet ist der Einfluß gering, im sauren Gebiet fällt die Viskosität mit sinkendem p_H und bei p_H 4,5 tritt Fällung ein. Bei natürlichem Latex ist die Viskositätssteigerung anfangs sehr stark, um bei 1% bis 1,5% Akrysol GS-Gehalt, auf Latex berechnet, konstant zu bleiben. Ähnlich ist das Verhalten von GR-S-Latex. Auch das Verhalten von Akryl-Emulsionen (Rhoplex) und anderen synthetischen Latices wurde untersucht und die Ergebnisse in Tabellen festgelegt.

K. Steiner (Dachau)

1. Hildenbrand, R., **Beitrag zum Studium des Entaktivierungseffektes.** (Rev. Général du Caoutchouc **24**, 436—445, 1947). (9 S.)

2. Le Bras, J. und J. Le Foll, **Über die chemische Struktur, die den Entaktivierungseffekt nach sich zieht.** (Compt. rend. **231**, 145—147, 1950). (2 S.)

1. Zu den Substanzen, die vulkanisierten Kautschuk gegen Oxydation schützen, basische Beschleuniger aktivieren, saure Beschleuniger in ihrer Wirkung aber verzögern, gehört vor allem Mercaptobenzimidazol (M. B. I.). Es ist in Kautschuk-S-Mischungen wirkungslos, aber in Mischungen, die ZnO enthalten oder als Mg-, Fe- oder Zn-Salz aber ein gutes Antioxydationsmittel. Phenyl-β-naphtylamin ($\varphi\beta$N), sowie die genannten Mischungen von M.B.I. mit $\varphi\beta$N ergeben aber verstärkte Schutzwirkung. $\varphi\beta$N ist ein typisches Alterungsschutzmittel, M.B.I. bindet den O ohne Molekülspaltung, als Entaktivierungsmittel. Mischungen von Alterungsschutz- bzw. Entaktivierungsmitteln sind wirksamer als die gleichen Mengen nur eines dieser Mittel. M.B.I. gibt auch mit $\varphi\beta$N, Neozon C und Thermoflex A erhöhte Schutzwirkung gegen Biegungsrisse.

2. Der in der vorstehenden Arbeit festgestellte Entaktivierungseffekt wurde auch bei anderen Thiol-Verbindungen festgestellt. — Bei Thioharnstoff tritt dieser Effekt stark auf, ist aber beim Phenylderivat bereits schwächer und beim Diphenylderivat nicht mehr vorhanden, weil durch die Substitution die Struktur nach der Thionform hin verschoben wird.

$$\begin{array}{lcl} \text{Thiol-form} & \quad & \text{Thion-form} \\ \text{N} & \rightleftharpoons & \text{NH} \\ -\,\| & & -\,| \\ \text{C} - \text{SH} & & \text{C} = \text{S} \end{array}$$

Thiobenzoesäure ist von schwacher Wirkung, S-haltige Fünferringe (z. B. das M.B.I. oder Mercaptoimidazol) haben sich als günstig erwiesen, S-haltige Sechserringe (Pyrimidinderivate) sind unwirksam. Schutzwirkung tritt bei zyklischen Verbindungen nur dann auf, wenn das die Thiol-Gruppe tragende N-Atom sich zwischen zwei N-Atomen oder zwischen einem N- und einem O-Atom befindet. Keinen Schutz gewähren aber Verbindungen wie Thiol-2-Pyridin, Thiophenol oder Thionaphthol. K. Steiner (Dachau)

Salomon, G., A. Chr. van der Schee, J. A. A. Ketelaar und B. J. van Eyk-Delft und Amsterdam, **Ultrarot-Analyse von Kautschukderivaten.** (Discuss. Far. Soc. 1950, Nr. 9, 291). (8½ S.).

Verfasser untersuchten die Intensitätsänderungen der Doppelbindungsfrequenzen (6,0, 10,3, 11 und 11,9 μ) und der CH_3-Deformationsschwingung (7,25 μ), die während der Chlorierung von Naturkautschuk und bei der Bildung verschiedener Kautschukderivate eintreten. Aus der Schwächung der ursprünglichen 11,9 μ-Bande und dem Auftreten einer starken Bande bei 11,2 bis 10,9 μ wird der Schluß gezogen, daß durch Verschiebung der ursprünglichen Doppelbindung die Vinylkonfiguration $-C-\overset{\circ}{C}-C-$ (o bedeutet $= CH_2$) nicht nur im Verlauf der Chlorierungsreaktion sondern auch bei anderen Reaktionen des Kautschuks mit Akzeptormolekülen intermediär gebildet wird. Die Vinylgruppe führt ihrerseits zu einer relativen Intensitätszunahme der 6,0 μ-C=C-Schwingung, so daß man diese auch für eine ungefähre Abschätzung der Konzentration der Doppelbindungen in einem Polyisoprenderivat nicht mehr verwenden kann. Geringfügige Änderungen der Struktur rufen also einen deutlichen Wechsel der 6 μ-Intensität hervor. So zeigt ein bis 80% hydrochlorierter Kautschuk nur geringe Intensitätsänderung der ursprünglichen 6 μ-Bande, wogegen ein 90%-hydro-

chlorierter Kautschuk keine Absorption bei 6 μ mehr zeigt. Die 6,0 μ-Frequenz ist aber zum qualitativen Nachweis restlicher Doppelbindungen sehr brauchbar. So besitzt chlorierter Kautschuk mit 65—70% Chlor noch Doppelbindungen. Die relative Intensität der 7,25 μ-CH_3Deformationsschwingung wurde aus dem Verhältnis k_{CH_3}/k_{CH_2} geschätzt. Kontrollierte Addition von HCl oder Chlor an die Doppelbindung von Kautschuk führt zur Verstärkung der Intensität der 7,25 μ-Bande. Da diese aber in technischem Chlorkautschuk mit gleichem Chlorgehalt geschwächt ist, kann man keine exakten Folgerungen ziehen.

Die Auffindung von Vinylgruppen in Kautschukderivaten erklärt viele frühere Beobachtungen, z. B. über die große Vernetzungstendenz von Polybutadien (Gegenwart von 15—20% Vinylgruppen) und die leichte Vernetzbarkeit von Kautschukderivaten (partiell chlorierter Kautschuk, Zyklokautschuk, Isokautschuk, partiell hydrochlorierter Kautschuk und sogar Silbersalzkomplexe) im Gegensatz zum Naturkautschuk. Die Ergebnisse sprechen zwar für die Anwesenheit von 1—5% Vinylgruppen im Kautschuk. Wahrscheinlich führt aber erst die Vulkanisation, welche z. T. eine polare Reaktion — genau wie die Chlorierung — ist, zur Vergrößerung dieser ursprünglich kleinen Menge von Vinylgruppen (vgl. hierzu die von Thompson gefundene starke 11,2 μ-Bande bei der S_2Cl_2-Vulkanisation von Kautschuk). Wegen der Bedeutung dieses Problems müssen die Anwesenheit von Vinylgruppen im Rohkautschuk und die intermediäre Doppelbindungsverschiebung bei den technischen Vulkanisationsprozessen eingehend untersucht werden.

R. Schäff (Frankfurt/M).

Heinisch, F.-Bogor, Indonesien, **Die natürlichen Plastizitätsschwankungen von Rohkautschuk.** (Gummi und Asbest **4**, 153, 1951). (2½ S.).

Nach einem kurzen Rückblick auf Bedeutung und Vorgeschichte des Problems wird auf die derzeit geübte Praxis der Plastizitätsbeeinflussung des NK durch die Industrie hingewiesen. Dann umreißt der Autor die Problemstellung, zählt die Faktoren einzeln auf, die von Einfluß auf die Plastizitätswerte sind und geht dann kurz auf die einzelnen Faktoren ein. In summa wird festgestellt, daß das Problem der Aufklärung der Ursachen der Plastizitätsschwankungen auch heute bei weitem noch nicht gelöst ist. Schließlich regt der Verfasser noch eine einheitlichere Begriffsbestimmung des Plastizitätsbegriffes an, da heutzutage oft von verschiedenen Autoren in der Literatur für einen und denselben Begriff bedeutungsmäßig einander entgegengesetzte Begriffsbestimmungen gebraucht werden.

E. Höß (Aachen)

Kirchhof, F.-Schwetzingen, **Neopren und seine typischen Verwendungsmöglichkeiten** (Schluß). (Gummi und Asbest **4**, 159, 1951). (3½ S.).

Zunächst wird auf die unterschiedliche Beeinflussung der Alterungsbeständigkeit und Lichtbeständigkeit des Neoprens (Ne.) durch die verschiedenen Füllstoffe hingewiesen. Danach wird auf die diesbezügliche Beeinflussung der Wasser- und Ölbeständigkeit der Mischungen kurz eingegangen. Der darauf folgende Abschnitt befaßt sich ausführlich mit den Ne.-Latices, wobei Anwendungsbereich, physiko-chemische Beschreibung und Mischungsrezeptur gebracht werden samt den hier erforderlichen Hilfsstoffen wie Stabilsatoren, Dispergatoren usw. Auch die Anwendungstechnik wird berührt (Behandlung von Latex-Schaum u. dgl.). Schließlich wird eine gedrängte Übersicht über die vorteilhaftesten Anwendungsgebiete dieser Latices geboten. In einem weiteren Kapitel werden die wichtigsten Gesichtspunkte aufgezählt, die den Einsatz des Ne. technisch und wirtschaftlich rechtfertigen, sowie eine summarische Übersicht für alle in Betracht kommenden Anwendungsgebiete des Ne. gebracht. Schließlich werden noch einige statistische Zahlen über die Entwicklung der Ne.-produktion mitgeteilt und die möglichen Aussichten für die weitere Entwicklung dieses Elastomeren angedeutet.

E. Höß (Aachen)

Thirion, P.-Inst. français du Caoutchouc, **Abschätzen des Vulkanisationsvermögens von Rohkautschuk.** (Rev. gén. Caoutch. **28**, 563, 1951). (4 S.)

Das Vulkanisationsvermögen eines Rohkautschuks ist durch die übliche Bestimmung des Moduls mit 600% Dehnung einer Standardmischung bei einer Temperatur von 127° und 40 Minuten dauernder Vulkanisation hinsichtlich Vulkanisationsgeschwindigkeit und Größenordnung des maximalen Moduls nicht genügend gekennzeichnet. Es wird daher vorgeschlagen, eine zweite Vulkanisation mit geänderter Heizperiode vorzunehmen. Es ist dann möglich, die Vulkanisationskurven mit exponentiellen Zeitfunktionen zu vergleichen und aus den gewonnenen beiden experimentellen Daten folgende Werte abzuleiten: Einen Grenzmodul zur Kennzeichnung der Steifheit des Vulkanisats und eine Konstante der Vulkanisationsdauer zur Kennzeichnung der Vulkanisationsgeschwindigkeit, wobei diese Konstante um so kleiner ist, je größer die Vulkanisationsgeschwindigkeit ist. Die Methode wurde bei neun verschiedenen Rohkautschuken überprüft und zur Kennzeichnung geeignet befunden, doch ist möglicherweise auch die Verwendung eines Moduls mit 100% Dehnung vorteilhaft.

K. Steiner (Dachau)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Schmidt, P.-Bedburg, **Neues Verfahren zur Bestimmung der Gelierfähigkeit von Weichmachern mittels des Brabender-Plastographen.** (Kunststoffe, **41**, 23, 1951). (6½ S.).

Verf. betrachtet das Problem der „Gelierung" von der praktischen Seite her. Der Begriff der plastisch-elastischen Verformung von Kunststoffen wird erörtert, und die Methoden zur qualitativen Bestimmung der Gelierfähigkeit von Weichmachern finden Erwähnung. Nach Schilderung der Vorversuche mit dem Brabender-Viskograph werden die Messungen im Brabender-Plastograph (Beschreibung des Meßgeräts) am Beispiel der Gelierversuche mit Nitrozellulose und Polyvinylchlorid dargelegt. Dabei wird der Verformungswiderstand von betriebsüblichen Polymerisat-Weichmacher-Gemischen bei 20—100° als Maß für die in der Praxis auftretende Kraft zwischen Polymerisat und Weichmacher quantitativ in einer technischen Maßeinheit ermittelt. Die Auswertung der erhaltenen Kurven wird erörtert. Damit werden die Geliergeschwindigkeit, der Gelierbeginn, die völlige Durchgelierung und die Gelierleistung (Geliervermögen des Weichmachers) erfaßt.

R. Schäff (Frankfurt/M).

Schwarz, A.-Ludwigshafen, **Polyäthylen in der Kunststofftechnik.** (Kunststoffe, **41**, 7, 1951). (4 S.).

Verfasser gibt einen Überblick über die wirtschaftliche Entwicklung des Polyäthylens, über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und technischen Eigenschaften (Verhalten unterhalb bzw. oberhalb des Schmelzpunktes, Stabilisierung, Löslichkeit und Diffusion) und über deren Auswirkung auf die materialgerechten Einsatzmöglichkeiten dieses thermoplastischen Kunststoffs.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Overbeck, W., **Die Entwicklung der Kautschukmilchtechnik im letzten Jahrzehnt.** (Gummi und Asbest **4**, 112 u. 148, 1951). (3½ u. 5 S. u. Forts.).

In einer noch zu weiterer Fortsetzung vorgesehenen Reihe von Berichten (mit zahlreichen Patenthinweisen) werden die neueren Verfahren der Latex-Verarbeitung von der Vorbereitung des Milchsaftes, seiner Koagulation, Versetzung mit anderen Mischungsbestandteilen bis zur Formgebung und Fertigung beschrieben.

L. Hock (Marburg/L.)

Hamann, K.-Krefeld-Uerdingen, **Über Ionenkettenpolymerisationen.** (Angew. Chem. **63**, 231, 1951). (9½ S.).

Verf. gibt einen kurzen Überblick über den Mechanismus der Radikal- und Ionenkettenpolymerisation. Dann wird die kationische Polymerisation von Isobutylen, Styrol bzw. α-Methylstyrol, Vinyläther, Ketenazetalen, Äthylenoxyd, Tetrahydrofuran und Äthylenimin beschrieben und der Reaktionsmechanismus erörtert. Die anionische Polymerisation von Butadien, Styrol, Akrylsäure und α-Cyanskorbinsäure wird abschließend behandelt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Müller, E. und S. Petersen-Leverkusen, **Aliphatische Diazo- und Azoverbindungen in der Kunststoffchemie.** (Angew. Chem. **63**, 18, 1951). (2½ S.).

Verfasser beschreiben die Herstellung, Eigenschaften und Verwendung aliphatischer Diazo- und Azoverbindungen. Diese Produkte werden in der Kunststoffchemie als Vernetzer für Hochpolymere bzw. als Treibmittel bei der Herstellung von Schaumstoffen eingesetzt. Die wichtigsten Typen werden aufgezählt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Müller, E.-Leverkusen, **Kunststoffe auf Polyesterbasis.** (Kunststoffe **41**, 13, 1951). (7 S.).

Verfasser gibt eine Übersicht über die linearen und verzweigten Polyester (Desmophene) und deren Eigenschaften, über die mit Diisozyanaten modifizierten Polyester, von denen sich die Moltoprene ableiten, und über die mit Polyisozyanaten (Desmodure) vernetzten Polyester. Auf die Variationsmöglichkeiten durch mehrfunktionelle Komponenten verschiedener Struktur wird eingegangen. Erwähnung finden ferner Produkte, wie I-Gummi, Vulkollan, Vulcapren, Paracon und Markoharze; die Bedeutung der einzelnen Produkte dieser Verbindungsklasse für die Technik wird erörtert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Parravano, G.-Princeton, N. J., **Die durch Wasserstoff in Metallen aktivierte Polymerisation.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 628, 1951). (2½ S.).

Am Beispiel des Methakrylsäuremethylesters wird gezeigt, daß radikalische Polymerisationen in wäßriger Phase unter Sauerstoffausschluß in Gegenwart von Metall-Wasserstoff-Systemen eintreten. (Vgl. die katalytische Zersetzung von Hydrazin oder Ameisensäure an Platinoberflächen). Dies gilt bei der Elektrolyse (Kathode) und bei der Chemisorption von Wasserstoff an Metallen. Jedoch ist die Aktivatorausbeute gering im Vergleich zum erzeugten bzw. anwesenden Wasserstoff. Ein kleiner Teil des Wasserstoffs verläßt also in atomarer Form oder als Radikal durch Wechselwirkung mit einem Monomerenmolekül die Kathodenoberfläche und wirkt so als Kettenstarter. Es konnte gezeigt werden, daß diese Radikale auch in größerer Entfernung von der Metalloberfläche und während mehrerer Stunden aktiv sind, so daß man Lösungen von Monomeren impfen kann. Der Mechanismus der Polymerisation wird erörtert. Die Wirksamkeit der Kathode wächst mit zunehmender Überspannung des Metalls.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Haslam, J. und W. Soppet bzw. H. A. Willis-Teddington, England, **Die analytische Untersuchung der Weichmacher in Polyvinylchloridmischungen. I. Chemische Untersuchung der Weichmacher. II. Ultrarotanalyse der Weichmacher.** (J. appl. Chem. **1**, 112, 1951). (12½ S.).

Überblick über die Methoden, welche sich bei der Bestimmung der Weichmacher in PVC-Mischungen mittels chemischer Reaktionen oder der Ultrarotabsorption als brauchbar erwiesen haben. Die Arbeitsweise zur Isolierung der Weichmacher und qualitative Prüfmethoden werden angegeben. Die quantitative Bestimmung stützt sich besonders auf die Ermittlung der Verseifungszahlen und des Phthalats, Phosphats oder Chlorids. Ferner werden brauchbare Methoden zur Isolierung der Alkohole bei Weichmachern vom Estertyp beschrieben. Im 2. Teil werden 19 Ultrarotspektren von gebräuchlichen Weichmachertypen angegeben. Die Deutung dieser Spektren für eine qualitative und halbquantitative Bestimmung der Weichmacherkomponenten in Mischungen wird erläutert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Domin, P.-Darmstadt, **Kunststoffe.** (Fernmeldetechn. Zeitschr. **4**, 461, 1951). (7 S.)

Überblick über die vielfältigen Kunststoffgruppen, ihre Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. 3 systematische Übersichten betr. Aufstellung der wichtigsten Kunststoffe, Gewinnung von Kunststoffen und die mechanischen und elektrischen Eigenschaften wichtiger Kunststoffe.

F. Peters (Hagen)

Richards, R. B. — I. C. I.-Northwich, **Polyäthylen-Struktur, Kristallisationsgrad und Eigenschaften.** (J. Appl. Chem. **1**, 370, 1951). (6½ S.)

Messungen des Verzweigungsgrades von Äthylenpolymerisaten und dessen Einfluß auf den Kristallisationsgrad werden erörtert. Ferner wird der Einfluß des Durchschnittsmolekulargewichts und der Molekülstruktur auf mehrere Eigenschaften des Polyäthylens beschrieben und die Bedeutung der Anordnung der kristallinen Bereiche hervorgehoben.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Batzer, H., H. Holtschmidt, F. Wiloth und B. Mohr, **Über ein Verfahren zur Darstellung von Polykondensaten in Flüssigkeiten.** (Makromol. Chem. **7**, 82, 1951). (21 S.)

Durch Polykondensation von zweibasischen Säuren bzw. Diestern mit Diolen in geeigneten Flüssigkeiten

kann man Polyester darstellen, welche höhere Molekulargewichte aufweisen als die durch Schmelzkondensation erhaltenen Produkte. Gleichzeitig läßt sich die Reaktionsdauer wesentlich abkürzen. Dabei dient die Flüssigkeit (am besten waren Touol und Chlorbenzol geeignet) zum Abtransport der bei der Veresterung entstandenen Komponente. Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel, der Konzentration, des Katalysators und anderer Faktoren wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß die Polyester nur durch Kondensation und nicht über eine Laktonpolymerisation entstanden sind. Verteilungsfunktionen solcher Lösungskondensate werden mit denen von Schmelzkondensaten verglichen. Die höheren Molekulargewichte der Lösungskondensate werden durch zwei Umstände erklärt: die Gegenwart des hydrophoben Lösungsmittels hemmt die umgekehrte Reaktion der Verseifung, da es außer der Entfernung des entstandenen Wassers auch die Esterbindungen durch eine hydrophobe Solvathülle weitgehend abschirmt; das Maximum der Massenverteilungsfunktionen liegt häufig im Bereich hoher Molekulargewichte.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Abere, J., H. Mark und W. P. Hohenstein-New York, **Der Einfluß von Sauerstoff auf Polymerisationsreaktionen.** (J. Appl. Chem. **1**, 363, 1951). ($6^1/_2$ S.)

Bei Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Anfangskonzentrationen von Sauerstoff auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol in Toluollösung wurde gefunden, daß die Länge der Induktionsperiode, das Molekulargewicht der Polymerisate und die Polymerisationsgeschwindigkeit im Anschluß an die Induktionsperiode von der ursprünglichen Sauerstoffmenge abhängen. Es wird angenommen, daß sich während der Induktionsperiode Polyperoxyde bilden und daß deren Zersetzung eine Verkürzung der Induktionsperioden durch Bildung von Radikalen, welche neue Polyperoxydketten starten können, sowie die Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit verursacht. Auf Grund der Befunde wird eine neue Formel für die Beziehung zwischen der Anfangskonzentration des Sauerstoffs und der Induktionsperiode vorgeschlagen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Melville, H. W., E. P. Bonsall und L. Valentine-Birmingham, **Mischpolymerisation.** (J. App. Chem. **1**, 249, 1951). (5 S.)

An den Systemen Styrol-Methakrylsäuremethylester, Styrol-Akrylsäurebutylester und Styrol-p-Methoxystyrol wurde der Mechanismus der Mischpolymerisation untersucht. Dabei spielen 9 elementare Radikalprozesse eine Rolle, deren Geschwindigkeitskonstanten durch physikalische und chemische Methoden mit genügender Genauigkeit ermittelt werden können. Die Geschwindigkeit, mit der verschiedenartige Radikale miteinander reagieren, ist beim Methylmethakrylat- und Butylakrylat-System sehr viel größer, aber beim p-Methoxystyrolsystem genau so groß wie das geometrische Mittel der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Radikale. Das letztere System verhält sich also vollkommen normal.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Claesson, S., R. Gehm und W. Kern-Mainz und Uppsala, **Über methylsubstituierte Polyphenylene.** (Makromolek. Chem. **7**, 46, 1951). (15 S.).

Verfasser untersuchten die Kondensation von 4.4′-Dijod-3.3′-dimethyldiphenyl mit Kupfer nach Ullmann bzw. mit Natrium nach Wurtz-Fittig zur Darstellung von methylsubstituierten, löslichen p-Polyphenylenen mit stäbchenförmigen Makromolekülen. Die höchstmolekulare Fraktion hatte auf Grund von osmotischen Messungen und Messungen mit der Ultrazentrifuge Molekulargewichte bis zu 300000; die Kryoskopie ergab dagegen anormale Molekulargewichte. Wie die Befunde physikalischer Untersuchungen zeigen, besitzen die Produkte nicht die erwartete stäbchenförmige Molekülstruktur, vermutlich infolge ungünstiger Reaktionsbedingungen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Plesch, P. H.-Manchester, **Fortschritte in der Theorie der kationischen Polymerisation.** (J. Appl. Chem. **1**, 269, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Die Polymerisation von Olefinen mit Metallhalogeniden und die entscheidende Rolle des Cokatalysators werden erörtert. Die hierfür aufgestellte Theorie wird erweitert, um auch einige bisher nicht erklärbare Beobachtungen besonders über den Einfluß von Halogenwasserstoff auf verschiedene Polymerisationssysteme zu umfassen. Darnach wird das die Polymerisation auslösende Carboniumion durch 2 wesentlich verschiedene Reaktionen abhängig von der Art des Katalysators, Cokatalysators und Monomeren gebildet. In einem Falle reagiert das Monomere mit einem Katalysator/Cokatalysator-Komplex (alte Theorie), im anderen Falle reagiert der Cokatalysator mit einem Monomeren/Katalysator-Komplex. Bei beiden Fällen werden ein Carboniumion und ein komplexes Anion gebildet. — 52 Literaturhinweise. R. Schäff (Frankfurt/M.)

Schulz, G. und K. Mehnert-Frankfurt/M.-Höchst, **Hostacoll C.** (Kunststoffe **41**, 237, 1951). (3 S.)

Verfasser geben eine Übersicht über die Anwendung, Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten des von den Farbwerken Höchst hergestellten Gießharzes Hostacoll C, das mit Härtern bei normaler Temperatur in den festen Zustand überführt wird. Auf Grund der Eigenschaften des auspolymerisierten Hostacoll C kann man weitere Anwendungsmöglichkeiten erwarten.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Samaras, N. N. T. und E. Perry-Monsanto Chem. Co., **Technische Herstellung von Polystyrol.** (J. Appl. Chem. **1**, 243, 1951). (6 S.)

Übersicht über die wirtschaftlichen Probleme bei der technischen Herstellung von Polystyrol durch Block-Suspensions- und Emulsionspolymerisation. Die Lösungspolymerisation wird technisch nicht durchgeführt. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Redoxsysteme bringt keine Vorteile, da die Wärmeabführung der wichtigste Faktor ist.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Salomon, G. und C. Koningberger-Delft, **Kinetische Analyse organischer Halogenide. 4. Teil. Analyse makromolekularer Polyhalogenide.** (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 545, 1951). ($9^1/_2$ S.)

An Chlorierungsprodukten von Naturkautschuk und einigen synthetischen Polymeren wurden kinetische Analysen mit Anilin bei 100° (teilweise auch mit $AgNO_3$) und mit Piperidin bei 20° durchgeführt. Der Einfluß des Chlorierungsmittels auf die Struktur der Reaktionsprodukte wurde aufgeklärt. Es wird gezeigt, daß Allylchloridgruppen, Kautschukdichlorid und Kautschukpolychloride kinetisch identifiziert und getrennt werden können. Durch Kombination der kinetischen und der Ultrarotanalyse (starke Bande der seitenständigen CH_2-Gruppe bei 11 μ) wird bewiesen, daß die Struktur

$$-CH_2-C'-CHCl-CH_2-$$

($'$ bedeutet $= CH_2$) als primäres Reaktionsprodukt bei der direkten Chlorierung von Kautschuk entsteht.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Zinke, A.-Graz, **Die Chemie der Phenolharze und die Prozesse, welche zu ihrer Bildung führen.** (J. Appl. Chem. **1**, 257, 1951). ($8^1/_2$ S.)

Verfasser gibt einen Überblick über die Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus der Resolhärtung und der Härtung mit Hexamethylentetramin. Da diese Härtung über Methylenaminobrücken verläuft, zeigt sie Analogien zur Resolhärtung, bei der Ätherbrücken eine wichtige Rolle spielen. Der Chemismus der Phenolharzbildung hängt mit der besonderen Reaktionsfähigkeit der Phenolalkohole zusammen, die man der Wechselwirkung zwischen dem phenolischen Hydroxyl und den Methylolgruppen zuschreiben muß. Der Reaktionsmechanismus der Härtung wird durch Faktoren, wie Verhältnis der Reaktionspartner, Temperatur, sterische Effekte, Art des Katalysators usw., beeinflußt. So kann man Endprodukte mit verschiedenen Eigenschaften erhalten. Da bei der technischen Herstellung von Phenolharzen nur Temperaturen bis zu 170° angewendet werden, sind die Phenolkerne hauptsächlich über Äther- und Methylenbrücken bzw. — bei den mit Hexamethylentetramin gehärteten Harzen — über Methylenaminobrücken verbunden.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Knappe, W. und A. Schulz-Darmstadt, **Die refraktometrische Bestimmung der Wirksamkeit von Weichmachern bei Polyvinylchlorid.** (Kunststoffe **41**, 321, 1951). (4 S.)

Mit Hilfe eines Zeiss-Abbe-Refraktometers werden Brechungsindices von weichgemachten PVC mit verschiedenen Weichmachern und Weichmachergehalten von — 70° bis 100° C gemessen. Es werden den Einfriertemperaturen entsprechende Knickpunkte in den aus zwei geradlinigen Ästen bestehenden Kurven erhalten, womit eine vergleichende Aussage über die Wirksamkeit von Weichmachern auf Grund von Brechzahlmessungen ermöglicht ist.

W. Trautvetter (Troisdorf)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Fox jr., T. G., J. C. Fox und P. J. Flory-Ithaca, N. Y., **Der Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf die Viskosität verdünnter Lösungen von Polyisobutylen.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1901, 1951). (4 S.)

Die spezifische Viskosität verdünnter Lösungen von Polyisobutylen-Fraktionen nimmt bei steigendem Geschwindigkeitsgefälle $\gamma = S/\eta = rp/21\ \eta_r \cdot \eta_o$ annähernd linear mit γ ab (γ-Bereich 10^2 bis 10^3 sec^{-1}). Der Scherkoeffizient $\Phi = 100 \cdot d\ (\ln \eta_{sp})/d\gamma$ ist bei kleinen Konzentrationen c von c unabhängig, wie an Hand von Messungen an Polyisobutylen-Fraktionen vom Molekulargewicht $15 \cdot 10^6$, $1{,}4 \cdot 10^6$ und $4{,}6 \cdot 10^5$ in verschiedenen Lösungsmitteln unter Verwendung eines abgewandelten Ostwald-Viskosimeters gezeigt wird. Für Molekulargewichte kleiner als 10^6 ist Φ etwa proportional $[\eta]^2$ (Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln) und umgekehrt proportional dem Molekulargewicht. Die Beziehungen sind vom Nutzen für die Extrapolation von Viskositätsmessungen von Polyisobutylen-Lösungen auf das Geschwindigkeitsgefälle Null. Für sehr große Molekulargewichte (ca. $15 \cdot 10^6$) ist die lineare Abhängigkeit zwischen $\ln \eta_{sp}$ und γ nicht erfüllt.

H. Leugering (Kelheim/D)

Badoche, M. und Li-Shu-Hua-Paris, **Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Polyvinylderivaten vom Polymerisationsgrad bei verschiedenen Temperaturen.** (Bull. Soc. Chim. de France, Juli-Aug. **1951**, 546). (4 S.).

In einem Kalorimeter nach Berthelot werden die spez. Wärme von Polyvinylchlorid (M = 23000, 75000, 125000) und von Styrolpolymerisaten (M = 55000, 125000, 425000) bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Polyvinylchlorid und Polystyrol verhalten sich im Bereich der Molgewichte bis 125000 ähnlich: Oberhalb einer bestimmten Temperatur, die bei beiden Vinylpolymerisaten etwa bei 70° C liegt, nehmen die Werte für die spez. Wärme mit zunehmendem Molgewicht ab, und zwar um so stärker, je höher die Meßtemperatur ist. Diese Abhängigkeit der spez. Wärme vom Molgewicht ist bei 70° und unterhalb nur unbedeutend. Für höhere Molgewichte (Polystyrol, M = 425000) war auch bei hohen Temperaturen nur eine geringe Abhängigkeit der spez. Wärme vom Molgewicht festzustellen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Wesp, A.-Darmstadt, **Über die Messung und Auswertung der Zähigkeitserscheinungen bei der Auflösung von Polyvinylchlorid in Weichmachern.** (Kunststoffe **41**, 213, 1951). (6 S.)

Es werden zwei neuartige Rotationsviskosimeter beschrieben (für konstante Schubgeschwindigkeit und für konstantes Drehmoment), deren Vorzüge in einem geringen Flüssigkeitsbedarf, geringer Verdunstung durch geschlossene Bauweise, engem Spalt und der Möglichkeit bestehen, eine laufende Kontrolle der Zähigkeit durch dauernden Zu- und Abfluß des Meßgutes durchzuführen. Mit diesen Viskosimetern durchgeführte Untersuchungen an verdünnten PVC-Lösungen in verschiedenen Weichmachern werden mitgeteilt.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Leuchs, O.-Köln-Mülheim, **Wasser- und Gleichstromfestigkeit von Polyvinylchlorid-Isolierungen.** (Kunststoffe **41**, 309, 1951). (12 S.)

Verschiedene PVC-Sorten und Weichmacherarten wurden kombiniert und die Wasseraufnahme, Wasserdurchlässigkeit sowie das Verhalten unter Einwirkung von Wasser und Gleichspannung untersucht. Es heben sich durch Kombination der zwei PVC-Sorten: elektrolyt- und emulgatorfreies und elektrolyt- und emulgatorhaltiges PVC und der zwei Weichmachertypen: Fettsäureester und Phthalsäureester 4 Hauptgruppen heraus mit charakteristischem Verhalten bezüglich Wasseraufnahme und -durchlässigkeit: Während die Wasseraufnahme (bei gleichem Dampfdruck) vom PVC-Typ abhängt, ist für die Durchlässigkeit weitgehend der Weichmacher maßgebend. Der beobachtete Gleichstromschaden unter Einwirkung von Wasser beruht auf einer Elektrolyse durch das Weich-PVC hindurch und geht daher i. W. parallel mit der Wasseraufnahme und -durchlässigkeit der Mischung. Es zeigt sich, daß die Mischung: emulgatorhaltiges PVC/Fettsäureester besonders große Wasserdurchlässigkeit aufweist und damit die am wenigsten gleichstromfeste Kombination darstellt. Eine Erklärung für dieses Verhalten wird in einer geringeren Erfüllung der Zwischenräume im PVC-Netzwerk durch Fettsäureester gesucht.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Alfrey jr., T., A. I. Goldberg und J. A. Price-Brooklyn, USA, **Viskosität verdünnter Lösungen von Polymethyl-Methacrylat und eines Methyl-Methacrylat-Styrol-Mischpolymerisates.** (J. Coll. Sci. **5**, 251, 1950). (9 S.)

Die spezifische Viskosität wird in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Die „Lösungskraft" (solvent power) eines gegebenen Lösungsmittels für die Methyl-Methacrylatgruppe im Polymerisat bzw. Mischpoly-

merisat hängt u. a. von den Elektronen-Acceptor- bzw. Donator-Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Im Falle des Polymethylmethacrylates wird eine definierte Beziehung zwischen der Viskositätszahl und dem k'-Wert der Huggins-Kraemerschen Viskositätsgleichung gefunden. H. Leugering (Kelheim/D)

Dandliker, W. B.-Harvard-University, **Studien über Lichtstreuung an einem Polystyrol-Latex.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5110, 1950). (6 S.)

An einem Polystyrol-Latex (Dow-Latex 580-G, Lot 3584) werden Lichtstreuungsmessungen durchgeführt und an Hand der Mieschen Theorie eingehend diskutiert. Die Teilchen sind sphärisch und haben einen Durchmesser von 2720 Å. Messungen der red. Intensität ergeben einen Durchmesser von 2720—2740 Å. Die Werte stimmen mit anderweitig elektronenmikroskopisch bestimmten Daten innerhalb der Meßfehler überein. — Fraktionierungsversuche unter Anwendung einer Zentrifuge zeigen, daß im untersuchten Konzentrationsgebiet ($25 \cdot 10^{-7}$ bis $3{,}8 \cdot 10^{-7}$ g/ccm) keine Aggregation der Teilchen eintritt.

H. Leugering (Kelheim/D)

Badger, R. M. und R. H. Blaker-Pasadena, USA, **Die Untersuchung von Nitrozellulosemolekülen in Lösungen mittels der Lichtstreuungsmethode.** (J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1056, 1949). (14 S.).

Mittels der Lichtstreuungsmethode werden Nitrozellulosefraktionen mit Molekulargewichten zwischen 9400 und 518000 in Aceton untersucht. Bis zu Polymerisationsgraden z ca. 100 erweisen sich die Moleküle als verhältnismäßig steif und nahezu vollständig gestreckt. Die bei höheren Molekulargewichten errechnete effektive Bindungslänge beträgt in Übereinstimmung mit Diffusionsmessungen, die an Hand der neuen Kirkwood-Risemanschen Theorie ausgewertet sind, etwa 50 Å. Es wird darauf hingewiesen, daß die Gültigkeit des Staudingerschen Gesetzes im üblichen Molekulargewichtsbereich mehr oder weniger zufällig ist, da der Ausdruck $[\eta]/z$ hier durch ein flaches Maximum geht. Dieses Maximum entspricht einem Übergang des Zellulosemoleküls von der Stäbchenform zum stat. Knäuel. H. Leugering (Kelheim/D)

Bestul, A. B. und H. V. Belcher-Nat.Bur.Stand., Washington, **Fließverhalten von konzentrierten GR-S-Kautschuklösungen.** (J. Coll. Sci. **5**, 303, 1951). ($11^1/_2$ S.)

Bei 37,8° C (100° F) werden die Fließkurven von 0,1—10 Gew.%igen Lösungen von gemahlenem X-418-GR-S-Kautschuk in o-dichlor-Benzol unter Verwendung des NBS-worker-Konsistometers sowie verschiedener Bingham-Kapillarviskosimeter bei Schubspannungen von $3{,}0 \cdot 10^1$ bis $1{,}0 \cdot 10^5$ dyn/cm² gemessen. Bei 3- und 5 Gew.%igen Lösungen können die Fließkurven durch die Gl. $\gamma = as + b \cdot s^2$ (γ Geschwindigkeitsgefälle an der Kapillarwand, aus dem mittleren Geschwindigkeitsgefälle errechnet; s = Schubspannung an der Kapillarwand; a und b sind Konstante) dargestellt werden. 1/a entspricht der Viskosität bei der Schubspannung Null. Es gilt die Martinsche Gleichung $\eta_{sp}/c = [\eta] \exp.(k'[\eta]c)$, woraus sich eine Viskositätszahl $[\eta] = 1{,}9$ in guter Übereinstimmung mit anderweitig gemessenen Werten ergibt. Das Verhältnis a/b nimmt mit abnehmender Konzentration sehr stark zu.

H. Leugering (Kelheim/D)

Bunn, C. W.-I. C. I., **Neuere Ergebnisse von Röntgenstrahlenstreuungsmessungen an Hochpolymeren.** (J. Appl. Chem. **1**, 266, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Übersicht über neuere Ergebnisse von Untersuchungen an Hochpolymeren über die Konfiguration und Anordnung von Makromolekülen und das Ausmaß der Kristallisation und die Orientierung von Kristalliten mit Hilfe von Röntgenstrahlenstreuungsmessungen. Einige Beispiele für die verschieden bevorzugte Orientierung „gekippter Kristalle" beim Beginn der Verstreckung bzw. bei der Kontraktion beim Erwärmen von Fasern (Nylon, Terylen) werden beschrieben. Diese Untersuchungsmethode konnte auch den reversiblen Übergang neuartigen Typs beim Polytetrafluoräthylen deuten: das Auftreten einer teilweisen Unordnung in den Kristallen bei Raumtemperatur, also 300° unterhalb des Schmelzpunktes.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Kuhn, W., und B. Hargitay-Basel, **Muskelähnliche Arbeitsleistungen künstlicher hochpolymerer Stoffe.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 490, 1951). (15 S.).

Modell des Muskels ist beispielsweise ein Faden oder ein Band, welches durch Vulkanisieren eines Gemisches von 80% Polyvinylalkohol und 20% Polyakrylsäure unter einer Spannung von 1000 kg/cm² bei 80° C erhalten wird. Seine Länge paßt sich streng reversibel den p_H-Änderungen an (und zeigt auch in gewissem Umfang die Erscheinung des sog quick release). Es wird ein Kreisprozeß angegeben, welcher Arbeit zu leisten gestattet. Es können dabei Gewichte gehoben werden, die 15000- bis 70000mal so groß sind wie das Gewicht der in 1 cm Fadenlänge enthaltenen Polyakrylsäure. Wenn man im Fall des Muskels statt auf Polyakrylsäure auf kontraktile Substanz bezieht, erhält man nahezu die gleichen Zahlen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

de Maldé M. und R. Pirani, **Untersuchungen über Polymethylpolysiloxan-Polymere: Viskosität von Mischungen höherer im Gleichgewicht befindlicher Polymerer.** (Chim. e l'Industria **33**, 345, 1951). (3 S.)

Jedes Polymethylpolysiloxanöl enthält eine größere Anzahl Polymerer von verschiedenem Molekulargewicht. Seine Zusammensetzung hängt von der Darstellungsweise ab. Ein bestimmtes Gleichgewicht kann durch Behandlung eines solchen Öls mit geeigneten Katalysatoren (KOH, H_2SO_4 konz.) erreicht werden. Es wurden die Beziehungen zwischen Viskosität und daher auch dem mittleren Molekulargewicht derartiger Methylsiloxan-Polymerer und dem Mol-Verhältnis zwischen Di- und Monoabkömmlingen im Gleichgewicht untersucht. Diese Beziehungen ermöglichen die Feststellung, ob ein Gleichgewicht erreicht worden ist, da nicht im Gleichgewicht befindliche Mischungen Polymerer eine niedrigere Viskosität aufweisen, als die Berechnung ergibt. Umgekehrt läßt sich aus der Bestimmung der Viskosität eines im Gleichgewicht befindlichen Öls die Zusammensetzung desselben Öls durch das molekulare Verhältnis zwischen Di- und Monoverbindungen berechnen. Von praktischem Interesse ist die Möglichkeit, das relative Verhältnis zwischen Di-Verbindungen $/(CH_3)_2SiO/_x$ und Mono-Verbindungen $/(CH_3)_3Si/_2O$ zu berechnen, wenn man, nach Entfernung flüchtiger Anteile durch Vakuumdestillation, ein Öl bestimmter Viskosität erhalten will.

K. Steiner (Dachau)

Nielsen, L. E. und R. Buchdahl-Springfield, Mass., **Viskoelastische und photoelastische Eigenschaften des Polystyrols unterhalb seines Erweichungspunktes.** (J. Coll. Sci. **5**, 282, 1951). ($12^1/_2$ S.)

Die Verlängerung belasteter Polystyrolfilme und die Doppelbrechung wurden bei konstanten Temperaturen gemessen sowie der rückläufige Vorgang nach Entlastung verfolgt bei Verwendung unfraktionierten Po

lystyrols mit einer intrinsic viscosity 1,1 (Toluol), z. T. auch mit Fraktionen der Molgewichte 160000 und 660000. Der Quotient aus dem Betrag der Doppelbrechung und der Spannung erwies sich als unabhängig von Spannung, Längung, Temperatur und Molgewicht. Es wird auf eine Netzstruktur geschlossen, wobei die Netzbildung nicht aus chemischer Brückenbildung, sondern aus der gegenseitigen Umschlingung der Makromoleküle entstanden gedacht wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schick, M. J., P. Doty und B. H. Zimm, **Thermodynamische Eigenschaften konzentrierter Polystyrol-Lösungen.** (J. Am. Soc. **72**, 530, 1950). ($4^1/_2$ S.)

Es wird der osmotische Druck von Polystyrol in Toluol bei 27° und 69,2°, in Butanon- und Äthylazetat bei 27° und 49,05° und in Cyklohexan bei 37,15°, 49,05° und 60° C gemessen. Die Lösungen enthalten zwischen 0,5 und 11% Polystyrol. Zur Messung der hohen osmotischen Drucke wird ein Osmometer nach Zimm und Meyerson von den Verfassern modifiziert. Aus den Meßdaten ergeben sich Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie. Man nimmt im allgemeinen an, daß bei fehlender spezifischer Wechselwirkung $\Delta H_1/v_2^2$ positiv ist und von der Differenz der Kohäsionsenergiedichten abhängt. Die Meßkurven für Lösungen in Cyklohexan und Butylazetat entsprechen dem, während die Werte für die Systeme Polystyrol-Toluol und Polystyrol-Butanon negativ sind. Die Verdünnungsentropien für die Systeme mit Toluol, Butanon und Äthylazetat sind sehr gering im Gegensatz zu dem, was die statistischen Theorien voraussagen.

H. Lang (Mannheim)

Brill, R. und H. Mark-Brooklyn, **Kristallisation linearer Makromoleküle.** (Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **55**, 202, 1951, Hans Kautsky-Heft). ($5^1/_2$ S.)

Es wird ein Überblick über die Methoden gegeben, nach denen man den Kristallisationsgrad (das Verhältnis des kristallinen zum amorphen Anteil) hochmolekularer Substanzen bestimmen kann. Die Röntgenstrahlenmethode liefert gute Ergebnisse, wenn man Diagramme der rein amorphen und rein kristallinen Phase aufnehmen kann. Bei der Dichtemethode muß in analoger Weise die Dichte der reinen und amorphen Phase bekannt sein. Bei Zellulose war es lange Zeit unmöglich, die amorphe Phase zu gewinnen, bis es durch Mahlen gelang, die zwischenmolekulare Ordnung zu zerstören. Eine andere Methode beruht darauf, daß die Hydroxylgruppen der amorphen und kristallinen Zellulose verschieden schnell mit D_2O reagieren. Sie adsorbieren weiterhin verschieden schnell Wasserdampf. Chemische Reaktionen verändern den hochmolekularen Stoff, wie z. B. die Hydrolyse. Sie wird in verschiedenen Spielarten benützt und liefert höhere Kristallisationsgrade als die vorgenannten Methoden. Man muß dabei eine Rekristallisation der amorphen Anteile annehmen. Eine solche liegt wahrscheinlich auch vor, wenn man beim technischen Sulfatzellstoffaufschluß eine milde Vorhydrolyse anwendet.

H. Lang (Mannheim)

Stuart, H. A.-Hannover und A. Peterlin-Ljubljana, **Optische Anisotropie und Form von Fadenmolekülen. I. Depolarisationsgrad der Lichtzerstreuung von Lösungen mit Fadenmolekülen.** (J. Polymer. Sci. **5**, 543, 1905). ($6^1/_2$ S.) — **II. Künstliche Doppelbrechung.** (J. Polymer. Sci. **5**, 551, 1950). ($12^1/_2$ S.)

I. Für verdünnte Lösungen statistisch geknäuelter Fadenmoleküle und für den Fall, daß die Wellenlänge klein gegen die Moleküldimensionen ist, wird eine Gleichung abgeleitet, die die Abhängigkeit des Depolarisationsgrades Δ von den Hauptpolarisierbarkeiten des Fadenelementes und dem Polymerisationsgrad P angibt. Δ ist P umgekehrt proportional. Die abgeleitete Abhängigkeit wird an den Systemen Methylzellulose-Wasser und Nitrozellulose-Methylalkohol überprüft.

II. Die Abhängigkeit der elektrischen, magnetischen und der Strömungsdoppelbrechung gelöster Fadenmoleküle vom Polymerisationsgrad wird angegeben. Es läßt sich durch Messung der künstlichen Doppelbrechung die Makromolekülform — ob Korn-, ob Fadenmolekül — bestimmen. Für das Vorliegen von Verzweigungen und den Bau des statistischen Fadenelementes ergeben sich Aussagen, wenn man Doppelbrechungsmessungen mit anderen Messungen, wie z. B. der Viskosität und der Sedimentationsgeschwindigkeit kombiniert. Die elektrische Doppelbrechung der normalen Paraffine im Dampfzustand wird bis zum Dodekan gemessen und festgestellt, daß die Paraffinketten lose Knäuel bilden.

H. Lang (Mannheim)

Gäth, R.-Ludwigshafen/Rh., **Die Beeinflussung der Eigenschaften von Kunststoffen durch Veränderung ihres Aufbaues.** (Kunststoffe **41**, 1, 1951). ($5^1/_2$ S.).

Die drei Bildungsreaktionen der Kunststoffe als hochpolymere Verbindungen, die Polymerisation, die Polykondensation und die Polyaddition, werden zunächst schematisch erörtert. Die Kettenlänge, der strukturelle Aufbau von linearen Makromolekülen und der Formfaktor (Knäuelungsgrad) — also insgesamt das Bauprinzip — sind für die mechanischen Eigenschaften der plastischen Massen ausschlaggebend. Der Einfluß der Temperatur und der inneren Steifigkeit des Moleküls auf die Verarbeitungseigenschaften wird erörtert und die Rolle der Orientierbarkeit (Verstreckung) bei der Verbesserung der Eigenschaften betont. Abschließend wird das Problem der Verzweigung und Vernetzung und deren Rückwirkung auf das mechanische Verhalten hochmolekularer Produkte behandelt. Zur Frage der Klassifizierung der Kunststoffe wird bemerkt, daß die chemische Zusammensetzung der Hauptvalenzkette keine entscheidende Bedeutung für diese erwähnten grundsätzlichen physikalischen Eigenschaften hat, daß sie aber andererseits im Verein mit der chemischen Konfiguration der Nebenvalenzkette einen entscheidenden Einfluß auf die chemische Beständigkeit des Kunststoffs ausübt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Marvel, C. S. und Ch. H. Young-Urbana, Ill., **Der Einfluß von cis- und trans-Olefingruppen auf die Eigenschaften von Polyurethanen und Polyestern.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1066, 1951). ($3^1/_2$ S.).

Die cis- bzw. trans-Isomeren des Buten-2-diols-(1,4) wurden durch Reaktion mit Hexamethylendiisozyanat in Polyurethane bzw. durch Reaktion mit Sebazinsäure in Polyester überführt. Die Schmelzpunkte der cis-Polymeren liegen tiefer als die der trans-Isomeren. Die Temperaturen des Übergangs zweiter Ordnung, die Schmelzwärmen und -entropien, die Röntgenstrahlenbeugungsdiagramme und die Ultrarotabsorptionsspektren zeigen ebenfalls geringe Unterschiede, die von der cis-trans-Isomerie herrühren. — Schmelzpunkt des Polyurethans (Polyesters) aus der trans-Verbindung: 175—177° (68—69,5°), bzw. aus der cis-Verbindung: 134—136° (58—59°).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Dialer, K. und K. Vogler-Basel, **Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyrrolidon.** (Makromol. Chem. **6**, 191, 1951). (5½ S.).

Polyvinylpyrrolidon wird in Wasser gelöst und durch Zugabe von Azeton fraktioniert gefällt. Die Zähigkeit der einzelnen Fraktionen in wäßriger Lösung wird in einem Ostwald-Viskosimeter, das Molekulargewicht aus der Sedimentations- und Diffusionskonstanten bestimmt. Die Sedimentationskonstante, in einer Phywe-Ultrazentrifuge bei 127000-facher Erdschwere in 0,5 proz. Lösung gemessen, hängt nicht merklich von der Konzentration ab. Die Diffusionskonstante erhält man aus Versuchen in der von Bergold modifizierten Lammschen Zelle. Die so gefundene Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung lautet $Z_\eta = 6{,}45 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}58}$ (Z_η Viskositätszahl, M Molekulargewicht). Sie wird zur Molekulargewichtsbestimmung weiterer Präparate benutzt. In Tabellen sind die Gewichtsprozente und Molekulargewichte der Fraktionen zweier Handelsprodukte und zweier Blutersatz-Injektionslösungen (M von 2700 bis 86000) zusammengestellt. Die Präpate sind sehr uneinheitlich.

H. Lang (Mannheim)

Batzer, H. und F. Wiloth-Freiburg, **Bestimmung des partiellen Molvolumens von Polyestern in Benzol.** (Makromol. Chem. **6**, 60, 1951). (10 S.).

Es wird die Dichte von Polyester-Lösungen in einem Pyknometer bei 20° gemessen und in Abhängigkeit von der Konzentration (in g/l) aufgetragen. Der Zusammenhang ist für alle 6 Polyester linear. Die Neigung der Kurve des auf ein Mol Benzol bezogenen Gesamtvolumens, das in Abhängigkeit von der Molzahl des Gelösten dargestellt wird, ergibt das partielle Molvolumen des Gelösten. Auch dieser Zusammenhang ist linear und das partielle Molvolumen zwischen 0 und 10 g/l konstant. 2 Ester aus ω-Oxyundekansäure mit den Molekulargewichten von etwa 52000 und 1000000 weichen in ihren Dichten nur um etwa 1% voneinander ab. Die Unterschiede sollen in der verschiedenen Knäuelung der Fraktionen begründet sein. Auch kurzkettige Substituenten beeinflussen das partielle Molvolumen nicht (Polyester aus Sebacinsäure und Dibutylsebacinsäure, Bernsteinsäure und Butylbernsteinsäure einerseits und 1,6-Hexandiol andererseits). Bei den Polyestern aus $\alpha\alpha'$-Dibutylsebacinsäure bzw. $\beta\beta'$-Dibutylsebacinsäure und 1,6-Hexandiol betragen die Unterschiede der partiellen Molvolumina 1%, was auf den Einfluß der Stellung des Substituenten zurückgeführt werden kann.

H. Lang (Mannheim)

Trillat, J. J., Barbezat, S. und A. Delalande, **Temperaturabhängigkeit des kristallinen Anteils in Polyäthylenen.** (J. Chim. Phys. **47**, 878, 1950). (7 S.).

Der Quotient der Anteile kristallin/amorph wird für ein Polyäthylen mit dem Molekulargewicht etwa 15000 in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 20 und 180° C röntgenographisch ermittelt. Die Berücksichtigung wesentlicher Korrekturen bei der Auswertung der Interferenzbilder gewährleistet verhältnismäßig exakte Aussagen. Der amorphe Anteil nimmt mit der Temperatur zu und steigt besonders rasch oberhalb 80° C. Von 120° C an liegt nur noch die amorphe Phase vor. Zwischen 120 und 180° C bleiben die intermolekularen Abstände überraschend konstant.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Sutherland, G. B. B. M.-Michigan, **Einige Probleme bei der Deutung der Ultrarotspektren von Makromolekülen.** (Discuss. Faraday Soc. **9**, 274, 1950). (7 S.).

Verfasser gibt einen Überblick über die grundsätzlichen Probleme bei der Strukturaufklärung von Makromolekülen durch Ultrarotspektralanalyse. Es wird betont, daß diese Methode auch weiterhin gewisse Mängel aufweisen wird, so lange wie die verschiedenen Faktoren, welche die Konstanz der charakteristischen Gruppenfrequenzen beeinflussen, noch nicht eindeutig aufgeklärt worden sind. Besonders wird auf die Unsicherheit bei der Feststellung von OH- und NH-Bindungen unter bestimmten Bedingungen wegen der ungenügenden Kenntnis der charakteristischen Deformationsfrequenzen dieser Gruppen hingewiesen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Austerweil, G. und J. Wettly-Paris, **Beziehung zwischen dem Polymerisationsgrad und der Dispersion der Brechungszahl von Hochpolymeren. I. Teil.** (Bull. Soc. Chim. France **12**, 1125, 1950). (3 S.).

Durch Versuche an Polyäthylenglykol wird gezeigt, daß man das Molekulargewicht schnell und einfach vermittels der refraktometrischen Dispersion bestimmen kann, da zwischen dieser Dispersion und dem durch die Endgruppenmethode ermittelten Polymerisationsgrad eine lineare Beziehung besteht. Von diesem Befund weichen aber die viskosimetrisch bestimmten Polymerisationsgrade der Polyäthylenglykole ab.

R. Schäff (Frankfurt/M.).

Hoarau, J.-Paris, **Magnetochemische Untersuchung der Polymerisation.** (Bull. Soc. Chim. France **12**, 1153, 1950). (2 S.).

An Polymerisationsversuchen mit Zyklopentadien, 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), Styrol und Methakrylsäuremethylester wird gezeigt, daß sich die spezifische Suszeptibilität im Verlauf der Polymerisation ändert und daß diese Änderung im allgemeinen gut mit dem Verschwinden der Doppelbindungen in Einklang steht. Es wird aber am Beispiel des Styrols (Abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität vom Polymerisationsgrad) demonstriert, daß es praktisch nicht möglich ist, einen Polymerisationsgrad größer als 10 aus diesen magnetischen Messungen zu bestimmen.

R. Schäff (Frankfurt/M.).

Trementozzi, Q. A.-Dayton, **Vergleich der Molekulargewichte von Polystyrol nach der Lichtstreuungsmethode und nach der osmotischen Methode.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1227, 1950). (12 S.).

An einer Reihe von Polystyrol-Fraktionen mit Molekulargewichten von $90 \cdot 10^3$ bis $1{,}1 \cdot 10^6$ wurden die Molekulargewichte osmotisch und nach der Lichtstreuungsmethode bestimmt. Die experimentellen Details werden angegeben. Der Vergleich der Resultate zeigt Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Werte bis $M = 7 \cdot 10^5$. Darüber hinaus treten erhebliche Abweichungen auf; diese scheinen mit den Abweichungen eines und desselben Produktes, in verschieden polaren Lösungsmitteln gemessen, zusammenzuhängen. Der mögliche Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Größe der gelösten Moleküle wird diskutiert.

H. Corte (Mannheim)

Wolf, K.-Ludwigshafen/Rh., **Beziehungen zwischen mechanischem und elektrischem Verhalten von Hochpolymeren.** (Kunststoffe **41**, 89, 1951). (9 S.).

Es wird gezeigt, wie die Voigtschen und Maxwellschen Modelle einen ersten Schritt zum Verständnis des plastisch-elastischen Verhaltens der Hochpolymeren darstellen, und wie die Kuhnsche Verallgemeinerung sich durch eine vielgliedrige Kombination dieser Elemente symbolisieren läßt. Entsprechend der Kuhnschen Auffassung sind Gesamt-Elastizitätsmodul und -Relaxationszeit von der Versuchsdauer und der Temperatur abhängig. Diese Vorstellungen lassen sich mit periodischen Verformungen, — in diesem Falle wurden freie Torsionsschwingungen gewählt —, prüfen Es wird auf die Analogien bei der Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der Hochpolymeren im elektrischen Wechselfelde hingewiesen. In beiden Fällen sind Dispersion des Elastizitätsmoduls bzw. der Dielektrizitätskonstante dann zu erwarten, wenn die reziproke Frequenz die Größe der Relaxationszeit erreicht. Als Meßmethode wurde die Coulombsche Methode zur Bestimmung des Torsionsmoduls verwandt. Sie verknüpft die Schwingungsdauer T und das Dämpfungsdekrement Λ nach

$$T_0 = 4\pi M/\sqrt{4GM - \eta^2}\,; \qquad \Lambda = 2\pi\eta/\sqrt{4GM - \eta^2}$$

mit dem Torsionsmodul G und der Viskositätskonstanten η für den plastischen Fließvorgang. (M = Trägheitsmoment des Systems). Die Verformungsamplitude wurde klein gehalten, so daß der Torsionsmodul bei gegebener Temp. und Freq. für alle gleichzeitig in der Probe auftretenden Verformungen als praktisch konstant angesehen werden kann. Die über Spiegel und Lichtzeiger erfolgende photographische Registrierung der Verformungsamplitude gestattete die Bestimmung von Λ und T an folgenden Stoffen: 1. Polystyrol EF. Unterhalb + 100° C befindet sich das Material im praktisch eingefrorenen Zustand, zwischen 100 und 120° C sinkt der Torsionsmodul scharf ab. Die Dämpfung zeigt bei 118° ein Maximum. Bei tiefen Temperaturen ist die Dämpfung gering, (elastischer Bereich), oberhalb 160° C steigt die Dämpfung wieder an, bis das Material bei 175° C seinen Zusammenhalt verliert. Die Dispersion des Torsionsmoduls und der Dämpfungsanstieg zeigen an, wie infolge der Temperaturerhöhung bestimmte Zusammenhaltmechanismen unwirksam werden, bei 100° die eingefrorenen potentiellen elastischen und oberhalb 160° die bis dahin verbliebenen gummielastischen. 2. Polyvinylchlorid, mit 30% Palatinol weichgemacht, zeigt im Wesentlichen das gleiche Verhalten wie 1.; der gummielastische Bereich ist ausgedehnter. 3. vulkanisierter Naturkautschuk und 4. nicht vulkanisiertes, gummielastisches Polyisobutylen: Bei beiden Stoffen liegen die Dämpfungsmaxima bei tiefen Temp. und der gummielastische Bereich erstreckt sich bis etwa 200°. Bei 3. nimmt die Dämpfung mit steigender Temperatur ab, bei 4. dagegen zu, was dadurch erklärt wird, daß dem unvulkanisierten Stoff die Vernetzungsstellen fehlen, und damit mit steigender Temp. plastisches Fliessen möglich ist. Bei 5. Polymethakrylsäuremethylester zeigt die Form der Dispersionskurve einen weniger ausgeprägten Aufschmelzprozeß an, dem ein geringeres Maximum der Dämpfung bei 120° entspricht.

Technisch interessant sind Versuchsreihen, bei denen Mischungsreihen von Hochpolymeren mit verschiedenen Weichmachern durch Verfolgung des Verlaufs von Torsionsmodul und Dämpfung mit der Temperatur analysiert werden. Charakteristisch ist, daß die Temperaturlage des Dämpfungsmaximums in Abhängigkeit vom Weichmachergehalt solange linear abfällt, als noch zugesetzter Weichmacher assoziativ gebunden wird. Danach wird die Neigung flacher. Die Halbwertsbreite der Dämpfungskurven durchläuft in Abhängigkeit vom Weichmachergehalt ein Maximum. Solange aller Weichmacher assoziativ gebunden wird, steigt sie an. Die Ergebnisse werden mit denen dielektrischer Messungen über den Verlauf des tgδ in Abhängigkeit von Temp. und Weichmachergehalt verglichen, die bezüglich der Weichmacherwirkung ähnliche Ergebnisse liefern. Ferner zeigt sich, daß bei gleichen Mischungsverhältnissen die Temperatur der diel. tgδ-Maxima höher liegt als die des Dämpfungsmaximums bei den mechanischen Messungen. Gegenüber den höheren elektrischen Frequenzen (0,2; 10 und 100 kHz) ist das gleiche Material härter. (mech. Frequ. ca. 1 Hz). Der Frequenzeffekt liegt in der richtigen Richtung. Abschließend werden Einflüsse der Dipol-Dipol Wechselwirkung und der Raumerfüllung (Seitenketten) auf die Temp. Lage sowohl dielektrischer wie mechanischer Dämpfungsmaxima diskutiert.

O. Broens (Marburg/Lahn)

Münster, A.-Mannheim, **Osmotischer Druck und Viskosität polymerhomologer Nitrocellulosen.** (Z. physik. Chem. **197**, 17, 1951). (21 S.).

Aus Baumwolle wurde Nitrozellulose hergestellt und einer fraktionierten Fällung unterworfen. Das Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen wurde in ein Osmometer nach Mead und Fuoss, die Viskosität in einem Ostwald-Viskosimeter bestimmt. Der osmotische Druck wurde aus der Steighöhendifferenz Δh nach der Formel $\pi = \varrho\, g\, \Delta h$ (ϱ Dichte der Lösung, g Schwerebeschleunigung) berechnet. Nach Ansicht des Ref. ist diese Formel nicht ganz exakt, — sie wird in der Arbeit als streng richtig abgeleitet, — sondern beruht auf der Vernachlässigung der Dichtedifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel (vgl. Kolloid-Z. **122**, 165, 1951). Der Quotient aus osmotischem Druck und Konzentration zeigt, gegen die Konzentration aufgetragen, eine lineare Abhängigkeit. Das von G. V. Schulz angegebene Extrapolationsverfahren, für $\lim_{c \to 0} \pi/c$, das auf einer nichtlinearen Beziehung beruht, wird kritisiert. Die experimentell gemessene Steigung der Kurven π/c (c) zeigt eine Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad, die sich nach einer von Münster früher angegebenen Formel deuten läßt. Diese Formel bringt in die Gleichung für die Verdünnungsentropie einen negativen, von der Solvatation herrührenden Zusatzterm, der das athermische Glied weitgehend kompensiert. So läßt sich auch das experimentelle Ergebnis von G. V. Schulz verstehen, daß die Verdünnungsentropie ideal sei. Der Zusammenhang zwischen Viskosität und Polymerisationsgrad läßt sich nach den neueren Viskositätstheorien von Kirkwood und Riseman, Debye-Bueche sowie W. Kuhn — H. Kuhn deuten. Die Abweichung von der Staudinger-Formel beruht auf der statistischen Verknäuelung der Molekülketten. Es werden die Moleküldimensionen verschiedener

Fraktionen mitgeteilt. Eine Kette von 2500 Glukoseeinheiten ist auf etwa $^1/_8$ infolge Knäuelung verkürzt, eine Kette von 400 Glukoseeinheiten auf etwa $^1/_3$. Ergebnisse aus Lichtstreuungs-, Diffusions-, Röntgenkleinwinkelstreuungs- und Viskositätsmessungen zeigen eine befriedigende Übereinstimmung.

H. Lang (Mannheim)

Lang, H. u. A. Münster-Mannheim, **Über den Einfluß der Kettenbeweglichkeit auf den osmotischen Druck hochmolekularer Lösungen.** (Naturwiss. **38**, 68, 1951). (1 S.).

Die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes hochmolekularer Lösungen kann man meistens gut darstellen, indem man die van't Hoffsche Gleichung durch ein in der Konzentration quadratisches Glied erweitert. Dessen Koeffizient B soll nach Flory insbesondere von der Kettenbeweglichkeit abhängen. Eine von Münster früher mitgeteilte Formel enthält deshalb eine charakteristische Abhängigkeit des B-Wertes vom Polymerisationsgrad. Osmotische Messungen an in Aceton gelösten Nitrozellulosefraktionen zeigen einen systematischen Gang des Koeffizienten B, der sich nach der Münsterschen Formel darstellen läßt.

H. Lang (Mannheim)

Hengstenberg, J.-Ludwigshafen, **Über Lichtstreuungsmessungen an Fadenmolekülen.** (Makromolekulare Chem. **6**, 127, 1951, Staudinger-Festband). (21 S.).

Das Auswertungsverfahren für Lichtstreuungsmessungen an Lösungen von Makromolekülen und Teilchengrößen unter $\lambda/10$ und über $\lambda/10$ wird diskutiert. Insbesondere wird die Bestimmung des statistischen Abstandes L von geknäuelten Fadenmolekülen aus der Frequenzabhängigkeit der Streustrahlung erläutert. Nach Beschreibung der Apparatur und der experimentellen Prozedur werden Messungen an Polystyrollösungen mitgeteilt. Im einzelnen werden folgende Ergebnisse diskutiert: 1. Die ermittelten Molekulargewichte stimmen mit den osmotisch gefundenen befriedigend überein. — 2. Die für die statistische Länge L gefundenen Werte lassen sich in der Reihe der in der Literatur angegebenen Werte für diese Substanz gut einordnen. — 3. Ein Vergleich der Molekulargewichte mit den aus der Viskosität berechneten läßt erkennen, daß Viskositätsmessungen bei unfraktionierten Produkten zu unbefriedigenden Ergebnissen führen. — 4. Die Steigungen der Geraden $c/(J/J_0)$ gegen c werden mit denen der Geraden π/c gegen c bei den osmotischen Messungen verglichen. In beiden Fällen nimmt die Steigung mit steigendem Molekulargewicht ab.

H. Corte (Mannheim)

Dobry, A. u. F. Boyer-Kawenoki-Paris, **Polyakrylsäure, Vergleich von osmotischen, viskosimetrischen und optischen Daten.** (Makromolekulare Chem. **6**, 157, 1951 Staudinger Festbd.). (5 S.).

Für undissoziierte Polyakrylsäure werden die Moleküldimensionen aus viskosimetrischen und optischen Daten ermittelt. Ein kritischer Vergleich der Ergebnisse führt zu beträchtlichen Diskrepanzen, so daß der Schluß gezogen wird, daß mindestens eine der Theorien modifiziert werden muß.

H. Corte (Mannheim)

Fox, T. G., P. J. Flory u. A. M. Bueche-Ithaka, **Behandlung von osmotischen Daten und Lichtstreuungsdaten verdünnter Lösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 285, 1951). (4 S.).

Die Auswertung osmotischer Messungen zu Molekulargewichtsbestimmungen beruht auf einer Extrapolation der bei endlichen Konzentrationen gemessenen Werte auf die Konzentration null. Es ist üblich, π/c gegen c aufzutragen und linear auf $c = 0$ zu extrapolieren. Bei Lichtstreuungsmessungen wird analog c/τ gegen c aufgetragen und linear extrapoliert. Die lineare Extrapolation ist jedoch nicht statthaft. Aus einer neueren statistischen Theorie der hochpolymeren Lösungen von Flory werden für die Konzentrationsabhängigkeit von π/c bzw. c/τ folgende Ausdrücke gewonnen: $(\pi/c) \cong (\pi/c)_0 [1 + \Gamma_2 c + (5/8)\Gamma_2^2 c^2]$ und $(c/\tau) \simeq (c/\tau)_0 [1 + 2\Gamma_2 c + (15/8)\Gamma_2^2 c^2]$, wobei Γ_2 ein charakteristischer Parameter ist.

Sie erlauben eine korrektere Extrapolation auf $c = 0$, wofür ein graphisches Verfahren angegeben wird. Die verwendeten Gleichungen wurden experimentell geprüft. Sie sind gültig in einem Bereich, wo $(\pi/c) < 3(\pi/c)_0$ bzw. $(c/\tau) < 3(c/\tau)_0$.

H. Corte (Mannheim)

Flory, P. J.-Ithaka, **Statistische Mechanik reversibler Reaktionen von Nachbarpaaren von Substituenten in linearen Polymeren.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5052, 1950). (3 S.).

Die Reaktion zweier benachbarter Substituenten in linearen Polymeren mit einem dritten Reaktanten wird unter Annahme der Reversibilität der Reaktion statistisch behandelt. Während im Falle des irreversiblen Verlaufs am Ende der Reaktion ein endlicher Rest von isolierten und daher reaktionsunfähigen Substituenten übrigbleibt, nämlich der Bruchteil $1/e^2$ aller Substituenten, wird bei reversiblem Verlauf dieser Rest nicht umgesetzter Substituenten beliebig klein. Ein Beispiel, in dem die für nicht reversiblen Verlauf berechenbare Grenze der Reaktion überschritten wird, ist die Bildung von Polyvinylazetat.

H. Corte (Mannheim)

Spencer, R. S. und G. D. Gilmore-Midland, Mich., **Über das Fließverhalten von Polystyrol beim Spritzguß.** (J. Coll. Sci. **6**, 118, 1951). (14 S.).

Das Fließverhalten von Polystyrol bei den einzelnen Stufen des Spritzgußverfahrens wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß die Füllzeit proportional zur Schmelzviskosität des Polymerisats und umgekehrt proportional zur 4. bis 5. Potenz des Kolbendrucks ist. Sie kann durch Temperaturerhöhung der Spritzformwand und durch Verminderung der Reibung zwischen Metall und Polymerisat bis zu einem gewissen Mindestwert reduziert werden. Das in die Form eindringende heiße Polymerisat fließt nur in seinem mittleren Bereich. Eine Näherungsformel zur Berechnung des Maximaldrucks in der Form wurde abgeleitet. Weitere Beobachtungen an einer Spritzform, deren Innenraum durch das Glas sichtbar gemacht wurde, sind wiedergegeben.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Meares, P.-Aberdeen, **Die Verdünnungsenergie von Polyvinylacetat-Lösungen.** (Trans. Far. Soc. **47**, 699, 1951). (9 S.).

Es wird die Verdünnungswärme von Polyvinylacetat (Molekulargewicht etwa 3000) in 5 Diestern bei 20° C in einem Konzentrationsbereich zwischen 20 und 60 Volumprozent kalorimetrisch bestimmt.

Die Systeme Polyvinylacetat und 1,3-Butandiol-diacetat sowie Polyvinylacetat und Äthylacetat verhalten sich athermisch. Die Verdünnungsenergie wird aus der Verdünnungswärme, dem Verdünnungsvolumen und der Kohäsionsenergiedichte berechnet. Eine Formel für die Abhängigkeit der Verdünnungsenergie von der Konzentration ergibt sich aus einer Theorie von Langmuir; diese Formel wurde von Stavermann für Hochpolymere diskutiert. Sie enthält die Moleküloberfläche als Parameter und berücksichtigt so die Molekülgestalt. Bei der Anwendung dieser Formel wird eine die Wechselwirkung beschreibende Konstante von der Mischungswärme niedrigmolekularer Analoga abgeleitet. Die so berechnete molare Oberfläche des Polyvinylacetats beträgt in den verschiedenen Diestern 19 bis $22{,}1 \cdot 10^{10}$ cm²/Mol, während das ungeknäuelte Polyvinylacetat eine Oberfläche von $22{,}6 \cdot 10^{10}$ cm²/Mol hat. Für das von Gee und Orr untersuchte System Polyisopren-Benzol ergeben sich die analogen Werte 26,5 cm²/Mol gegenüber $32{,}2 \cdot 10^{10}$ cm²/mol bei der ungeknäuelten Polyisoprenmolekel. Die Beweglichkeit scheint erheblich geringer zu sein, als man nach der Theorie von Orr für hochpolymere Lösungen errechnen kann.

H. Lang (Mannheim)

Flory, P. J., L. Mandelkern und H. K. Hall-Ithaca, N. Y., **Kristallisation in Hochpolymeren. 7. Mitt. Schmelzwärme von Poly-N.N'-sebazoylpiperazin und dessen Wechselwirkung mit Verdünnungsmitteln.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2532, 1951). (6½ S.).

Die Depression der Schmelzpunkte T_m des Polyamids Poly-N.N'-sebazoylpiperazins bei der Zugabe von Verdünnungsmitteln (m-Kresol, o-Nitrotoluol, Diphenyläther) wurde untersucht (T_m ist die Temperatur, bei der die kristallinen Anteile restlos verschwunden sind). Ferner wurden die T_m-Werte von Mischpolymerisaten des Sebazoylpiperazins und aus diesen Daten die Schmelzwärme des Polymerisats angenähert bestimmt. Für das reine Polyamid ermittelten Verfasser das spezifische Volumen von 30—200° und daraus einen T_m-Wert von 180—181° und einen Übergang zweiter Ordnung bei 82°. Bei Zumischung von Verdünnungsmitteln wurde gefunden, daß die Abhängigkeit des T_m von der Zusammensetzung der Theorie (vgl. Evans u. a. J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2018, 1950) entspricht. Die Schmelzwärmen, welche aus den Schmelzpunktsdepressionen durch die 3 Verdünnungsmittel berechnet wurden, stimmen gut überein, und zwar beträgt der Mittelwert 6200 cal/Mol Grundeinheiten bzw. 25 cal/g Polymerisat. Ferner wurden die van Laarschen Parameter B der Mischungswärme aus diesen Daten ermittelt. Das System Polyamid/Diphenyläther weist bei geringen Polymerisatkonzentrationen 2 Phasen auf; die beobachtete kritische Temperatur der Mischbarkeit führt zu einem B-Wert (3,4 cal/ccm), welcher gut mit dem aus den T_m-Daten errechneten Wert übereinstimmt. Die Abhängigkeit des T_m von der Zusammensetzung bei verschiedenen Mischpolyamiden, bei denen Sebazoylpiperazin die Hauptkomponente ist, ergibt für die Schmelzwärme ca. 5000 cal/Mol. Es wird vermutet, daß der Wert von 6200 cal/Mol besser zutrifft. Die wahrscheinliche Ursache für diese Abweichung wird erörtert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Weir, Ch. E.-Washington, **Kompressibilität von natürlichen und synthetischen Hochpolymeren bei hohen Drucken.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **46**, 207. 1951). (6 S.).

Untersuchungen zwischen 1000 und 10000 Atm. — $\Delta V/V_0$ läßt sich durch eine kubische Gleichung darstellen, für die die Koeffizienten angegeben werden. Die Gleichungen weisen auf Minima der Kompressibilität in der Umgebung von 10000 Atm. hin. Die Experimente geben einen bestätigenden Hinweis. Von den untersuchten Hochpolymeren zeigt allein Teflon eine Umwandlung bei etwa 5500 Atm., die sich über einen gewissen Druckbereich erstreckt und zu einer Volumenänderung von 2,35% des Anfangsvolumens führt.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Knappe, W. Darmstadt, **Die Kriechstromfestigkeit von Isolierstoffen** (ETZ **72**, 224, 1951). (4½ S.).

In einer zusammenfassenden Mitteilung werden die bisher gewonnenen Erkenntnisse über das Zustandekommen leitender Kriechwege auf der Isolierstoffoberfläche wiedergegeben. Die Ursachen der Kriechwegentstehung werden in 4 Gruppen eingeteilt, und demgemäß ergibt sich für den Isolierstoff eine Beanspruchung auf Lichtbogenfestigkeit bei Hochspannung, auf Niederspannung, auf Kriechstromfestigkeit bei Hochspannung und bei Niederspannung. Die wichtigsten Prüfverfahren für Kriechstrom- und Lichtbogenfestigkeit unter Berücksichtigung auch des genormten amerikanischen Prüfverfahrens für Lichtbogenfestigkeit werden kritisch erörtert.

F. Peters (Hagen)

Szigeti, P. R.-Mainz, **Der Elastizitätsmodul bei Kunststoffen.** (Kunststoffe **41**, 121, 1951) (1⅓ S.).

Kritik an dem Vorschlag zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls in Din 53457 im Hinblick auf das plastische Verhalten der Kunststoffe; es wird vorgeschlagen die elastische Formänderung als Differenz zwischen Gesamtverformung und bleibender Verformung zu definieren.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Wales, M. und D. L. Swanson-Madison, Wisc., **Sedimentationsgleichgewichte polydisperser, nichtidealer, gelöster Stoffe. IV. Assoziation in verdünnten Zelluloseacetatlösungen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 203, 1951). (7 S.).

Verfasser zeigen, daß Kalziumionen bei einer Zelluloseacetatfraktion in Acetonlösung meßbare Unterschiede im Molekulargewicht und in der Molekulargewichtsverteilung hervorrufen. (Eine erste Fraktion von Zelluloseacetat wurde durch Sedimentationsgleichgewichts- und Viskositätsmessungen charakterisiert. Diese Messungen wurden nach Elektrodialyse von Zelluloseacetatsuspensionen in destilliertem Wasser, nach Zugabe bestimmter Mengen Kalziumhydroxyd und nach Hinzufügen von wenig Wasser zu den wasserfreien, Kalziumionen-haltigen Lösungen wiederholt). Dieser Effekt wird auf Grund der Annahme erörtert, daß er durch Assoziation zwischen Kalziumionen und Schwefelsäurehalbestergruppen am Polymerisat verursacht wird. Der Schwefelsäurehalbestergehalt des Zelluloseacetats ist nicht gleichmäßig verteilt. Die Anwesenheit kleiner Sulfatmengen in höhermolekularen Fraktionen der Zellulosederivate kann beträchtliche Fehler bei der Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl zur Folge haben.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Wales, M.-Madison, Wisc., **Sedimentationsgleichgewichte polydisperser, nichtidealer, gelöster Stoffe. V. Die Anwendung und der Anwendungsbereich der Gleichgewichtsultrazentrifuge.** (J. Phys. Coll. Chem. 55, 282, 1951). (10½ S.).

Beim System Polystyrol-Butanon wurde der Faktor B, der in Beziehung zur Wechselwirkungskonstante μ steht, mit Hilfe der Ultrazentrifuge bestimmt. Der für B gefundene Wert von $3{,}9 \cdot 20^{-6}$ stimmt mit den aus osmotischen Messungen am gleichen System berechneten B-Werten gut überein, so daß er zur Berichtigung von Abweichungen vom idealen Verhalten in diesem System bei der Berechnung der Molekulargewichte aus Sedimentationsgleichgewichtsmessungen verwendet werden kann. Sechs Versuche an synthetischen Mischungen von getrennt charakterisierten Polystyrolproben ergaben Molekulargewichte (Gewichtsmittel) mit einer Standardabweichung von 5% zwischen den erwarteten und gefundenen Werten. Die Werte für die Abweichung der z-Durchschnitts- bzw. (z + 1)-Durchschnittsmolekulargewichte betragen 8% bzw. 25%. Das Verhältnis M_z/M_w und M_{z+1} zeigt viel geringere Abweichungen als die Summe der Standardabweichungen des Zählers und Nenners. Die Möglichkeit der Berechnung von Molekulargewichten (Zahlenmittel) aus Sedimentationsgleichgewichtsmessungen wurde untersucht und für die meisten Fälle bestätigt gefunden; osmotische Methoden sind aber vorzuziehen. — Eine Molekulargewichtsverteilungskurve, welche durch Anpassen einer Kurve an die Molekulargewichte M_n, M_w, M_z und M_{z+1} erhalten wird, ergibt vermutlich mindestens eine ebenso gute Annäherung an die wirkliche Kurve eines Hochpolymeren wie diejenige Kurve, welche man aus sehr genauen Fraktionierungen erhält. Für den Fall, daß Assoziation eintritt, ist die gefundene Verteilungskurve für die in der Lösung vorhandenen Mizellen charakteristisch.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Heller, W. und A. C. Thompson-Detroit, Mich., **Der Volumenbedarf von polymeren Molekülen. I. Das scheinbare spezifische Volumen von Polystyrol in Lösung.** (J. Coll. Sci. 6, 57, 1951). (18 S.).

Durch genaue Dichtemessung bei 25,0° bestimmten Verfasser das scheinbare spezifische Volumen von Polystyrol in Chlorbenzol bzw. Brombenzol und erörtern die Probleme des scheinbaren Übergangs zweiter Ordnung von Polymeren und der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Dabei werden auch die Ergebnisse von Flory und Fox an festem Polystyrol (J. Applied Physics 21, 581, 1950) zum Vergleich herangezogen. Es wurde gefunden, daß mindestens 3 Volumprozent des festen, blasenfreien Polystyrols bei Raumtemperatur aus Hohlräumen (Netzwerk von Kapillaren) bestehen und daß bei Raumtemperatur das spezifische Volumen des festen Polystyrols fast dem von Polystyrol entsprechen müßte, welches in einem guten Lösungsmittel gelöst ist, wenn der scheinbare Übergang zweiter Ordnung für das feste Polystyrol vermieden werden könnte. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß man die beim Mischen des festen Polymerisats mit einem Lösungsmittel beobachteten Volumenänderungen nur mit Kritik deuten darf. Verfasser schlagen vor, als Charakteristikum für den Zustand bei und unterhalb der Temperatur des scheinbaren Übergangs zweiter Ordnung den quasipermanenten Wechsel in der Wahrscheinlichkeit der Konfiguration (configurational probability) von Volumenelement zu Volumenelement zu betrachten. Als notwendige Folge dieses Wechsels bildet sich eine „Mikrospannung" in der Nähe der Übergangstemperatur aus, wenn ein polymeres Molekül eine Reihe von Volumelementen besetzt, wie dies im allgemeinen der Fall ist. Diese unsymmetrische Mikrospannung führt zu Cavitation im „eingefrorenen" System und gibt damit eine einfache Erklärung für die Erscheinungen, welche mit dem scheinbaren Übergang zweiter Ordnung zusammenhängen, wie z. B. die Sprödigkeit und ihre Abhängigkeit von Molekulargewicht, Temperatur und Polymerstruktur. Geringfügige Unterschiede zwischen dem beobachteten und in Lösung erwarteten scheinbaren spezifischen Volumen und das Studium der einschlägigen Literaturdaten zeigen, daß sich das scheinbare spezifische Volumen deutlich mit der Natur des Lösungsmittels ändert. Daraus folgt, daß die Zahl der freien Stellen innerhalb eines in Lösung befindlichen Polystyrolmoleküls in guten Lösungsmitteln klein und in schlechten Lösungsmitteln sehr groß ist. Im letzteren Fall kann das freie Volumen sogar das in festem Polystyrol bei Raumtemperatur gefundene übersteigen (z. B. ist das freie Volumen des Polystyrols in Zyklohexanlösung ca. 10% größer als in festem Polystyrol bei 25°). Der wahrscheinliche Effekt des Molekulargewichts auf die Lösungsdichten und die Frage der Dichtemessungen bei schnellen Molekulargewichtsbestimmungen werden kurz mit Hilfe der extrapolierten Daten von Flory und Fox erörtert.

R. Schäff (Frankfurt/M).

Cleverdon, D. und D. Laker, **Die Osmometrie Hochpolymerer. 1. Technik der Osmometrie.** (J. appl. Chem. 1, 2, 1951). (4½ S.). **II. Einige Folgerungen für den Vergleich osmotischer und anderer Messungen.** (J. appl. Chem. 1, 6, 1951). (6½ S.).

1) Es werden technische Einzelheiten besprochen, die bei osmotischen Messungen, besonders in Osmometern nach Mead und Fuoss, zu beachten sind. Nach Melville und Mason, die den erwähnten Osmometertyp modifizierten, kann Diffusion des gelösten Stoffes durch die Membran erkannt werden durch stetes Sinken des osmotischen Druckes, durch unsymmetrische Geschwindigkeitskurven, durch Ausfällen des in das Lösungsmittel hineindiffundierten Hochpolymeren nach dem Versuch und durch negative Zellkonstante. Alle diese Kriterien sind nach Ansicht des Verfassers nicht genügend. Es wird vorgeschlagen, Membranen verschiedener Durchlässigkeit zu benützen. Erst die osmotischen Messungen sind zuverlässig, die sich bei weiterer Verfeinerung der Membranporen reproduzieren. Zur Dichtung der Ventile und Verbindungen empfiehlt der Verfasser Aluminium- anstelle von Bleidichtungen. Es wird auf die Reinheit und Trockenheit der Lösungen, auf gutes Vorspülen mit Meßlösung, Beseitigung von Luftblasen, Reinigung der Kapillaren und Temperierung hingewiesen. Die Herstellung von Membranen wird beschrieben. Die Schwierigkeiten bei der Extrapolation der Kurven π/c (c) wird an Beispielen erläutert: Doty und Mishuck fanden bei Polyvinylchlorid in Dioxan (14° C) eine Kurve mit negativer Steigung, Kerr und Cleveland bei Dextrin in Chloroform eine Kurve mit Minimum.

2) Eine Probe Polystyrol wird in 7 Fraktionen aufgeteilt und die Viskositätszahl jeder Fraktion in Benzol bei 25° C gemessen. Das Zahlenmittel der Molekulargewichte ergibt sich aus je einer osmotischen Messungen. Dabei wird mit Hilfe der bekannten Steigung der π/c (c)-Kurven der Grenzwert π/c für $c \to 0$ rechnerisch extrapoliert. Zwei Verteilungskurven bilden die Gewichtsmengen in Abhängigkeit von der Viskositätszahl bzw. vom Zahlenmittel ab. Die Unterschiede sind erheblich.

Die übliche Methode, den Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl $[\eta]$ und dem Molekulargewicht M aufzusuchen, besteht darin, Viskosität und osmotischen Druck scharfer Fraktionen zu messen und log $[\eta]$ gegen log M aufzutragen. Aus der Kurve entnimmt man die Parameter K und α der Beziehung $[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$. An einem Beispiel wird gezeigt, daß diese Kurven sich sehr unterscheiden, wenn die Verteilungskurven der einzelnen Fraktionen verschiedene Form besitzen. Auch die unterschiedliche Feinheit der Fraktionierung führt zu Abweichungen in der Verteilungskurve. Um dies zu zeigen, werden die Fraktionen einer Polystyrolprobe weiter unterfraktioniert.

H. Lang (Mannheim)

Jenckel, E.-Aachen, **Dampfdruck und Entmischung von hochmolekularen Lösungen.** (Z. Naturforschg. **3a**, 290, 1948). (8 S.)

Der Dampfdruck an den Systemen Polystyrol-α-Picolin, Polystyrol-Toluol und Polymethacrylester-α-Picolin wurde bis zu 90 Grundmolprozent gemessen. Die Ergebnisse lassen sich mit Hilfe der Ansätze für reguläre Lösungen wiedergeben. An dem System Polystyrol-Oktadecylalkohol wurden kritische Daten bestimmt, die denen irregulärer Lösungen entsprechen. Die kritische Konzentration liegt im hochverdünnten Gebiet, die kritische Temperatur ist nur schwach von der Kettenlänge abhängig.

H. Lang (Mannheim)

Kuhn, H. und W. Kuhn-Basel, **Einfluß der gehemmten Lösungsmitteldurchspülung auf die Translations- und Rotationsbewegung statistisch geknäuelter Fadenmoleküle in Lösung. Teil 1. Translationswiderstand, Diffusions- und Sedimentationsgeschwindigkeit.** (J. Polymer Sci. **5**, 519, 1950). ($22^1/_2$ S.)

Für den Grenzfall des undurchspülten Knäuels wird als Molekül eine Kugel bzw. ein Ellipsoid zugrunde gelegt und dessen hydrodynamischer Widerstand berechnet. Der Widerstand eines gleichmäßig durchspülten Knäuels ergibt sich aus einem Modell, bei dem jedes statistische Fadenelement sich wie ein langgestrecktes Rotationsellipsoid verhält. Um das zwischen diesen Grenzfällen liegende Verhalten der teilweisen Durchspülung zu studieren, werden Modellversuche angestellt. Die Modelle unterscheiden sich durch ihre Form und die Anzahl, Länge und Dicke ihrer Fadenelemente. Sie werden nach einem statistischen Verfahren hergestellt. Aus ihrer Sinkgeschwindigkeit ergibt sich der hydrodynamische Widerstand, der für kleine Gliederzahl durch den gleichen Ausdruck wiedergegeben wird, der auch für das gleichmäßig bespülte Knäuel gilt. Für große Gliederzahl findet man die Formel für das undurchspülte Knäuel wieder. Die Überlegungen werden angewandt, um die Diffusions- und Sedimentationskonstante statistisch geknäuelter Fadenmoleküle zu berechnen. Aus den Formeln ergeben sich für experimentell untersuchte Systeme die gleichen molekularen Parameter, die auch mittels anderer Meßmethoden gefunden werden.

H. Lang (Mannheim)

De Wind, G. und J. J. Hermans-Groningen, Holland, **Nicht-Newtonsches Fließverhalten verdünnter polymerer Lösungen. I.** (Rec. Trav, Chim. Pays-Bas **70**, 19, 1951). ($15^1/_2$ S.)

Der I. Teil befaßt sich mit der Entwicklung einer Methode zum Studium des nicht-Newtonschen Verhaltens polymerer Lösungen, die eine Extrapolation der Meßergebnisse auf unendliche Verdünnung zuläßt. Die Anwendung der Methode soll im II. Teil beschrieben werden. — Die Theorie des Kapillarviskosimeters wird unter besonderer Berücksichtigung der einzelnen Korrekturen eingehend behandelt. Zur Prüfung der abgeleiteten Gleichungen werden einige Messungen mit Wasser, Benzol und Aceton durchgeführt.

H. Leugering (Kelheim/D)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

Hunter, R. F. und V. Vand-Birmingham und Port Sunlight, **Röntgenuntersuchungen an 2.2′-Dioxy-5.5′-dimethyldiphenylmethan, seinen 3-, 4- und 5-Ringpolymeren und p-Kresol-Novolaken.** (J. Appl. Chem. **1**, 298, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Die Röntgenstreuung von 2.2′-Dioxy-5.5′-dimethyldiphenylmethan (DDDM), seinen 3-, 4- und 5-Ringpolymeren, zwei p-Kresol-Formaldehyd-Harzen mit bekanntem Durchschnittsmolekulargewicht und des 1.1-Additionskomplexes des 4-Ringpolymeren und Äthylendichlorids wurde untersucht. Das Diagramm jeder einzelnen kristallinen Substanz war anders, und wegen der ungenügenden Zahl der Identitätsperioden in der Polymerisatkette der p-Kresolreihe konnten keine Gesetzmäßigkeiten, etwa wie bei anderen homologen Reihen, abgeleitet werden. Ein deutlicher Wechsel vom kristallinen zum amorphen Zustand findet beim Übergang vom 4-Ring- zum 5-Ring-Polymerisat statt. Das Diagramm des 5-Ringpolymerisats zeigt, daß sich diese Verbindung der Bedingung der p-Kresolharze nähert. Polymorphie konnte bei DDDM-Proben, die aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert und bei verschiedenen Bedingungen getrocknet worden waren, nicht beobachtet werden.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Das, D. B., M. K. Mitra und J. F. Wareham, **Chemische Zusammensetzung der Aloefaser.** (J. Indian Chem. Soc. **28**, 37 (1951). ($3^1/_2$ S.)

Als Grund für die Steifheit der Aloefaser wird ihr hoher Gehalt an Xylan und Polyuronsäuren angesehen, während ihr niedriger Ligningehalt, hoher Fett- und α-Zellulosegehalt nur entgegengesetzt wirken können. Zum Vergleich werden die Analysendaten von den Verff. ebenfalls untersuchter Jutearten mitgeteilt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tobler, Fr.-St. Gallen, **Aufschließungsgrade von Bastfasern.** (Melliand Textilber. **32**, 575, 1951). ($2^1/_4$ S.)

Die verschiedenen Aufschließungsgrade während der Röste wurden am Beispiel der nicht leicht röstenden Sorte „Mapun" im Lichtbild festgehalten und Ursachen des verschiedenen Verhaltens verschiedener Sorten und Stengelpartien besprochen, sowie Fingerzeige für Verbesserungen gegeben. Auf die Faserverwirrung bei dem mit Lauge behandelten Flockenbast sowie auf die gelegentlich im bäuerlichen Betrieb benutzte Behandlung mit Roßkastanienmehlbrühe wird besonders eingegangen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Achhammer, B. G., F. W. Reinhart und G. M. Kline-Washington, Nat. Bureau Standards, **Der Mechanismus des Polyamidabbaus.** (J. Appl. Chem. **1**, 301, 1951). (19 S.)

Polyamidfilme (Mischpolymerisate aus AH-Salz und Kaprolaktam) wurden der Einwirkung von Wärme bzw. UV und verschiedenen atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt und die Abbauprodukte mit Hilfe des Massenspektrometers untersucht. Vor und nach der Behandlung wurden die Proben mit den verschiedensten Untersuchungsmethoden charakterisiert, um einen Einblick in den Abbaumechanismus zu erhalten. Es wurde gefunden, daß der Abbau im allgemeinen folgendermaßen stattfindet: Aufspaltung der Polymerisatketten an den C-N-Bindungen, Änderung des Kristallisationsgrades (der molekularen Orientierung) mit Effekten durch Dipolumgruppierung und Wasserstoffbrücken und Verlust der an Dipole assoziierten Verbindungen mit weichmachenden Eigenschaften, wie Wasser und Äthylalkohol.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Sippel, A.-Freiburg i. Br., **Chemiefasern und Licht.** (Melliand Textilber. **32**, 205, 1951). (5 S.)

Übersicht über den derzeitigen Stand der Kenntnisse und Theorien betreffend die Lichtbeständigkeit von Kunstfasern sowie die Wege zu ihrer Verbesserung; Besprechung der Untersuchungsmethodik. Hinweis auf neuere amerikanische und englische Arbeiten, denen zufolge die Zerstörung von Zellulosefasern durch die Sonne auf einer Kombination photolytischer und chemischer (oxydativer und hydrolytischer) Vorgänge beruht, sowie auf eigene Untersuchungen und Theorien des Verf. betreffend die Kinetik des rein photolytischen Vorgangs bei kurzwelligem UV. Als teilweise chemischer Vorgang wird die Zerstörung durch Sonnenlicht weitgehend katalytisch beeinflußt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Susich, G. und St. Backer, **Die Erholungsfähigkeit von Textilfasern nach Zugbeanspruchung.** (Text. Res. J. **21**, 482, 1951). (28 S. u. 1 Übersichtsbl.)

Unter Rückgriff auf die grundlegenden Arbeiten von Hamburger [Text. Res. J. **18**, 102, 705, 1948) und A. S. T. M. Committee D-13 on Textile Materials, S. 491 (1948)], wird die Dehnung von Fäden zerlegt in elastische Dehnung, einen Dehnungsanteil nachträglicher Erholung und in bleibende Dehnung, wobei sich Verff. eines mit konstanter zeitlicher Längenzunahme arbeitenden Gerätes bedienen und die Gesamtdehnung und elastische Dehnung (diese nach Entlastung ermittelt) im ersten Arbeitsgang, dagegen den Anteil der bleibenden Dehnung bei einer zweiten nach 5 Minuten Verweilens im entspannten Zustand vorgenommenen Belastung ermitteln. Die gewonnenen Meßpunkte werden dadurch zu einem Diagramm erweitert, daß man die Gesamtdehnung variiert (bis zum Bruch). Es entsteht so eine sehr lehrreiche Übersicht über das Verhalten von 16 verschiedenen Textilfasern vor allem auch der modernen Chemiefasern (Baumwolle, Wolle, Naturseide, Viskose, Streckviskose, Fortisan, Azetatfaser, Nylon, verschiedene Vinyon N-Arten, verschiedene Polyäthylenfaserarten, Caseinfaser, Glasfaser, Ethocelfaser), welche für die Zuordnung der Fasern zu den verschiedenen Anwendungssektoren wichtig ist. Freilich würde nur die Ausdehnung der Arbeit auf verschiedenste Dehnungsgeschwindigkeiten und Verweilzeiten die Ergebnisse universell verwendbar machen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Treiber, E.-Graz, **Der übermolekulare Aufbau der Zellulose II.** (Protaplasma **40**, 367, 1951). (30 S.)

Das Sammelreferat behandelt von der Wand von Zellfasern Entstehung und Natur der Mittelschicht, Primärwand, Sekundärwand und Tertiärlamelle, sowie abschließend die Zellulosefibrillen. Die Kolloidik wird die kritische Zusammenfassung zahlreicher einschlägiger Daten vorwiegend der jüngsten Literatur zu schätzen wissen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bogaty, H., A. M. Sookne und M. Harris, **Einige Verhaltungsweisen der Wolle gegenüber Zugbeanspruchung in Lösungen von Salzen und Säuren.** (Text. Res. J. **21**, 479, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Beschreibung des unerwarteten Erholungsverhaltens der Wolle in konzentrierten Salzlösungen mit kleinen Säurezusätzen, welche eine Zunahme der Hysteresis nach Zugbeanspruchung bzw. weniger vollkommene Erholung bewirken.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Jones, H. W. und H. P. Lundgren-Albany, Californ. **Modifizierung der Wolle mit Beta-Propiolakton. I. Teil: Der Chemismus der Reaktion. — II. Teil: Einfluß auf Betrag und Ausmaß der Verfilzung.** (Text. Res. J. **21**, 620 und 629, 1951). ($14^1/_2$ S.)

Läßt man gelöstes oder gasförmiges Beta-Proipolakton auf Wolle einwirken, so bleibt die Schuppenstruktur intakt, dagegen nimmt der Faserdurchmesser zu und es ändern sich auch die Wasseraufnahme, das Säureaufnahmevermögen und die Alkalilöslichkeit sowie die Resistenz gegenüber Mikroorganismen. Aus dem Verhalten analog behandelter vorher azetylierter oder methylierter Wolle wird der Schluß gezogen, daß sich an der Einleitung der Reaktion Histidin, Methionin, Zystin und Lysin, möglicherweise auch Glutaminsäure, Serin und Threonin beteiligen. Polymerisation findet sowohl (topochemisch) an den Stellen der Primärreaktion statt (mit heißem Azeton nicht extrahierbarer Anteil) als auch ohne örtliche Bindung (extrahierbarer Anteil). Maximaler Einfluß der chemischen Behandlung auf die Eigenschaften der Filze sowie auf das Schrumpfverhalten wird bei 40—60 gew.$^0/_0$iger Aufnahme von Beta-Propylakton beobachtet. Die mechanischen Eigenschaften der trockenen Filze sind verbessert, diejenigen der nassen Filze dagegen verschlechtert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

E. Brodtmann, **Dynamische Dauerstandsuntersuchungen an einer Kupfer- und einer Perlonkunstseide.** (Dipl.-Arbeit, T. H. Braunschweig, Dez. 1949.)

Die vergleichenden Untersuchungen an beiden Seiden werden nach dem von W. Wegener entwickelten Verfahren durchgeführt, mit periodischer Be- und Entlastung und mit proportional zur Dehnung abnehmenden Maximalbelastungen. (Temp. 20°, rel. F. 100%, Schwing.-Zahl/sec = 0,031. 60 Schwingungen reichen zur Beurteilung aus. In beiden Fällen werden Gesamt-, bleibende und elastische Dehnung mit wachsender Zahl der mechanischen Kreisprozesse geringer. Die Schleifenbreiten nehmen ab. Der Anteil an der elastischen Dehnung — als Maß für das Erholungsvermögen der Faser — nimmt nach einer Hyperbel ab. Die Kupferkunstseide ist nachgiebiger (größere Gesamtdehnung), Perlonkunstseide elastischer. Die Kupferkunstseide strebt — außer bei der ersten Schwingung — während einer Schwingung schneller dem neuen Gleichgewichtszustand zu als die Perlonseide. Die Perlonfasern sind gleichmäßiger.

F. H. Müller (Marburg a. L.)

Schuringa, G. J., C. Schooneveldt und T. Konings-Delft, **Die Reaktion von Wollcystin mit Natriumbisulfit.** (Text. Res. J. **21**, 281, 1951). (5 S.).

Die bei 95° C nur zu zwei Dritteln verlaufende Reaktion der Disulfid-Brücken mit Natriumhydrosulfit wird durch Auswaschen mit Wasser rückläufig, sofern nicht sehr lange andauernd reduziert worden ist.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Endress, F., **Anwendung der Verfahrenstechnik in der Industrie chemischer Fasern.** (Chem.-Ing.-Techn. **23**, 265, 1951). (6¾ S.).

Besprechung der einzelnen Arbeitsprozesse und der modernen technischen Apparaturen bei der Chemiefasererzeugung durch Trockenspinnen, Naßspinnen und Schmelzspinnen einschließlich Rückgewinnungsverfahren, insbesondere der Verknüpfung der Einzelvorgänge zum kontinuierlichen Betrieb, sowie historische Übersichten über die Steigerung der Wirtschaftlichkeit. Eingehend wird auch das Problem der Entlüftung viskoser Lösungen besprochen, sowie der Schaumzerstörung und Feinfiltration.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Traill, D., **Fasern aus regeneriertem Protein.** (J. Soc. Dyers Col. **67**, 257, 1951). (13½ S.).

Nach einer Übersicht über Bausteine und Bauprinzip der natürlichen Proteinfasern werden die allgemeinen an die Rohstoffe der künstlichen Proteinfasern zu stellenden Anforderungen, geschichtliche Entwicklung und Herstellungsverlauf der verschiedenen pflanzlichen und tierischen Proteinkunstfasern, Prinzip der Faserbildung und Faserhärtung, Eigenschaften (mit einer Tabelle der Benetzungswärme verschiedener Natur- und Kunstfasern), Anwendung und Festigkeitsprobleme besprochen. 71 Literaturzitate.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Ripa, O. u. J. B. Speakman-Leeds, **Die Plastizität der Wolle.** (Text. Res. J. **21**, 215, 1951). (6½ S.).

Läßt man Wollfäden in dest. Wasser unter konstanter Belastung sich längen und trägt man den Logarithmus der Differenz zwischen Endlänge und Länge zur Zeit t gegen die Zeit t auf, so nehmen die Neigungen der erhaltenen Geraden mit steigendem Schwefelgehalt (Disulfidbrücken) ab. Dieselbe Beziehung ergibt sich, wenn man Fadenabschnitte verschiedenen Schwefelgehalts vergleicht. Behandlung mit Kaliumcyanid vermindert ebenfalls den Neigungswinkel.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Abott, N. J.-Toronto, **Längung und Relaxation von Nyloneinzelfasern.** (Text. Res. J. **21**, 227, 1951). (8 S.).

Die Längung von Nyloneinzelfasern bei konstanter Belastung wächst linear mit der Zeit und ist unabhängig davon, ob sie in Luft oder in Wasser erfolgt. Die Erholung ist stark abhängig von der Dauer der Vorbehandlung und der Beobachtung und kann durch Anwendung erhöhter Temperatur und quellungsfördernder Agenzien verschieden weit vorangetrieben werden, so daß Begriffe wie „bleibende Dehnung" nur bei genauer Beschreibung der Bedingungen einen Sinn haben.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Brewster, J. H.-Chigaco, **Einfluß der Struktur auf die Fasereigenschaften von Linearpolypolymeren. I. Die Orientierung der Seitenketten.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 366, 1951). (4½ S.).

Verfasser untersuchte den Einfluß der stereochemischen Konfiguration von Seitengruppen auf die Fasereigenschaften von Polyurethanen und Polyamiden. Es wurde gefunden, daß die Polyurethane ohne Seitengruppen und die regelmäßig gebauten Polyurethane mit gepaarten Seitengruppen, die aus Hexamethylendiisozyanat und Propandiol-(1,3) bzw. 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) hergestellt worden waren, kristalliner sind als das ebenfalls regelmäßig gebaute Polyurethan aus 2-Methylpropandiol-(1,3) mit nur einer Seitengruppe. Diese Verbindung hat einen viel tieferen Schmelzpunkt als die anderen Polymeren und verhält sich bei Raumtemperatur bereits wie eine hochviskose Flüssigkeit. — Polyamide aus meso-, d- bzw. dl-α,α'-Dimethyladipinsäure und Hexamethylendiamin wurden dargestellt, um den Einfluß einheitlicher sterischer Orientierung ungepaarter Seitengruppen zu untersuchen. Alle diese Polyamide geben orientierte Fasern, die aber viel schwächer sind als die entsprechende Nylonfaser und sich langsam in den unorientierten Zustand zurückverwandeln. Von den 3 Polymeren ist das aus der racemischen Säure am schwächsten. Es zeigt sich also, daß sogar Methylseitengruppen in regelmäßigen Abständen die Kristallinität von Polymeren stark beeinflussen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Schwarz, E. R.-Mass. Inst. Techn., **Einige Gesichtspunkte betr. Garnstruktur.** (Text. Res. J. **21**, 125, 1951) (12 S.).

Geometrie des Aufbaues von Garnen aus Fäden bzw. von Fäden aus Einzelfasern.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Ruska, H. und W. Schwarz-Dahlem und Berlin, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Ligamentum suspensorium lentis des Rinderauges.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 181, 1951). (8 S.).

Die Ligamentumfasern lassen sich an Gefrierschnitten nach Ultrabeschallung in 50—400 mμ dicke Fibrillen aufspalten; ihre Querstreifung zeigt eine sehr regelmäßige Periode von etwa 77 mμ. Unterschiede gegenüber Kollagen- wie gegen Halte- und Gelkörperfasern des Glaskörpers werden behandelt und die Entstehung aus aggregierten Gelkörperfibrillen abgelehnt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmidt, W. J.-Gießen, **Beiträge zum Gold- und Kupferdichroismus von Kollagen und Chitin.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 128, 1951). (5 S.).

Die an zerzupften Sehnenfäden aus Insektenbeinen und vom Mäuseschwanz nachgewiesenen doppelbrechenden, einseitig auslöschenden, orientiert eingelagerten Teilchen vermutlich nicht-kubischer Verbindungen (oder Modifikatonen?) der Metalle werden als Träger des kennzeichnenden Dichroismus nachgewiesen. Damit wird die Deutung des Metalldichroismus als Stäbchendichroismus eines Wienerschen Mischkörpers Fasermaterial/Metall (A. Frey-Wyssling und O. Wälchi, J. Polymer Sc. **1**, 266, 1946) zurückgewiesen; andere Möglichkeiten, wie Vorkommen einer anisotropen Modifikation des Metalls oder einer dichroitischen Verbindung mit diesem, bleiben zu prüfen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Beyersdorfer, K.-Mosbach, **Gegenseitige Anziehung gleicher Strukturelemente bei Kollagen-Fibrillen und Trichozysten.** (Z. Naturforsch. **6b**, 57, 1951). (4 S.)

Die elektronenmikroskopisch nachgewiesene übereinstimmende Ausrichtung gleicher Strukturelemente bei Kollagenfibrillen von Bindegeweben und bei Trichozystenmembranen von Infusorien wird auf die Anziehung gleicher Proteinmolekeln zurückgeführt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kratky, O., G. Porod und E. Treiber-Graz, **Neuere Experimente und Erkenntnisse über den Deformationsmechanismus der Faserstoffe.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 481, 1951). (9 S.)

Um die von Kast aufgefundenen Beziehungen zwischen röntgenographischem Orientierungstypus und textiler Güte deuten zu können, ohne die Blättchengestalt der Micelle der Zellulose preiszugeben, wird neben der Verbindung der Micellen durch einzelne Makromoleküle für gewisse Fälle (geringe Quellung, hohe Konzentration) die neue Vorstellung einer zweidimensionalen Verbindungslamelle diskutiert, das sog. „lineare Scharnier". Um das Verhalten bei der Streckung zu beschreiben, wird Dehnbarkeit dieser Scharniere vorausgesetzt, aber keine Verdrillbarkeit zugelassen. Es ergibt sich aus dieser Vorstellung die Erwartung, daß (in der Ausdrucksweise von Kast) durch die Verhängung mit linearen Scharnieren die „Quantität" der Orientierung nicht beeinflußt wird, dagegen die „Qualität". Erfolgt im Fall der Verhängung mit linearen Scharnieren Verstreckung, so führt dies zu Verdrillung und Zerstörung dieser Scharniere oder doch zum Auftreten von Spannungszuständen, die zu einer Verminderung der Dehnungsreserve führen. Es wird gleichzeitig eine gute Übersicht über die historische Entwicklung der Vorstellungen über den Deformationsmechanismus der Faserstoffe gegeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Lieseberg, F., **PCU-Faser im Rahmen der Polyvinylchloridfasern.** (Melliand Textilber. **32**, 169, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Beschreibung der Herstellung und der Eigenschaften einer azetonunlöslichen Faser aus nicht nachchloriertem Polyvinylchlorid. Die Herstellung erfolgt mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel auf nassem Wege. Festigkeit und chemische Resistenz sind gegenüber der PC-Faser (nachchloriertes Polyvinylchlorid) verbessert, auch das Röntgendiagramm bestätigt die bessere Orientierung. In drei Tabellen werden die mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie der Chlorgehalt der verschiedenen Polyvinylchloridfasern (auch der aus Mischpolymerisaten hergestellten) einander gegenübergestellt. In Tab. 1 wird Fibravyl, welches in Wirklichkeit ebenfalls eine azetonunlösliche Polyvinylchloridfaser von hoher mechanischer Beanspruchbarkeit ist, mit einem zu hohen Chlorgehalt angegeben und fälschlicherweise unter die Fasern aus nachchloriertem Polyvinylchlorid eingereiht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Herrent, P. und A. Lude-Tubize, **Die Struktur und das mechanische Verhalten von Zellulosefasern.** (Text. Res. J. **21**, 137, 1951) ($6^1/_2$ S.).

Verff. schreiben der Zellulose eine doppelte Netzstruktur zu. Die Knoten des primären Netzes sind die Kristallite; seine Maschen werden umso weiter angenommen, je höher der Polymerisationsgrad ist. Die Verbindung der Knoten wird durch mehrere Makromoleküle gebildet, die unter sich durch Nebenvalenzen verbunden sind (sekundäres Netz), wodurch die verhältnismäßig hohe Dichte auch des amorphen Anteils erklärt wird. Das entsprechende mechanische Modell ist eine Feder, die verbunden ist mit einem System bestehend aus einem Kolben mit Stempel, parallel geschaltet mit einer Feder. Das Modell wird erläutert an vier Gelen: a) frisches Xanthat, b) frisch regenerierte Zellulose, c) getrocknete Hydratzellulose und d) wieder befeuchtete Hydratzellulose, deren Elastizitätsmoduln und Zähigkeit bei Variation des Polymerisatonsgrades und der Konzentration untersucht werden, ferner am Kraft-Dehnungsdiagramm.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Schaeffer, A.-Höchst, **Photochemische und thermische Einflüsse auf Fasern und Farbstoffe.** (Melliand Textilber. **32**, 617, 1951). (4 S.)

Verf. prüft sowohl die Lichtechtheit von Färbungen wie die Beständigkeit der textilen Eigenschaften gegenüber Sonnenbestrahlung bei verschiedenen Temperaturen und relativen Feuchtigkeiten. Es zeigt sich, daß in den üblichen Belichtungskästen infolge der geringen Dimensionen Temperaturen bis zu 89° C auftreten, was (außer bei Färbungen auf Azetatreyon) zu einer thermischen Beeinträchtigung der Lichtechtheit der Färbungen führt. Die Beständigkeit der Reißfestigkeit wurde bei Baumwolle und Viskoserayon geprüft und ebenfalls ein störender Einfluß der hohen Temperaturen festgestellt, so daß (außer für die Prüfung von Gardinen) empfohlen wird, große Gehäuse und große Abstände von der Glasscheibe sowie möglichst eine Klimaanlage zu benutzen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schleicher, H., **Die Lanaperlfarbstoffe, ein neues Sortiment für das Färben von Mischungen aus Wolle/Perlon sowie von Perlon.** (Textilber. **32**, 779, 1951). ($1^1/_2$ S.)

Nicht nur selbständig, sondern auch als Beimischung zu anderen Fasern sind die Polyamidfasern wichtig. Zum Färben von Perlon kommen Dispersionsfarbstoffe und saure Wollfarbstoffe in Frage, für Mischungen Wolle/Perlon aber nur die Säurefarbstoffe. Hierbei muß beachtet werden, daß die Polyamide ein viel kleineres Säureäquivalent besitzen als die Wolle und daher auch ein geringeres Aufnahmevermögen für die Farbstoffsäure, das überdies selektiv ist. Es werden vor allem Monosulfosäuren aufgenommen, unter Umständen bereits aufgenommene Disulfosäure von einer Monosulfosäure verdrängt. Wahllose Anwendung verschiedener Säurefarbstoffe ist also nicht zweckentsprechend. Diesen Verhältnissen tragen die Lanaperlfarbstoffe der Farbwerke Höchst Rechnung. Sie färben und decken gleichmäßig Wolle und Perlon.

K. Brass (Prag, z. Z. Lindau)

Jackson, D. L. C.-Geelong, Australien, **Modifizierung der Wolle durch Anwendung linearer synthetischer Polyamide. II. Teil: N-Hydroxymethyl-Polyamide.** (Text Res. J. **21**, 655, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Vgl. I. Teil: Text. Res. J. **21**, 156, 1951. Ähnlich wie dort im Fall der N-Methoxymethylpolyamide wird auch bei Anwendung der N-Hydroxymethylpolyamide die Filzschrumpfung im wesentlichen erst durch die Abspaltung der Substituenten aus dem auf Faser gebildeten Polymerisat verhindert. Optimal erweist sich auch in diesem Fall eine nur 20—25%ige Substitution der NH-Gruppen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Truter, E. V.-Leeds, England, **Mineralöl als Wollschmälze; Emulgierung von Mischungen aus Mineralöl und Wollwachsalkoholen.** (J. App. Chem. **1**, 254, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Mischungen aus Wollwachsalkoholen und geeigneten Mineralölen eignen sich als Wollschmälzen, da sie bei 0° stabil sind und sich leicht von der Wollfaser entfernen lassen. Die Isolierung dieser Alkohole und ihre Anwendung werden beschrieben.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Morey, D. R. und E. V. Martin-Kingsport/Tennessee, **Strukturorientierung in Zelluloseazetatfäden und ihre Beziehung zum Dichroismus adsorbierter Farbstoffe.** (Text. Res. J. **21**, 607, 1951). ($13^1/_2$ S.)

Verff. untersuchen experimentell den Zusammenhang zwischen der röntgenographischen und der an Hand des Dichroismus ermittelten Orientierung bei Fäden aus Zelluloseazetat, die bei verschiedenen Temperaturen um verschiedene Beträge nachverstreckt wurden. Die röntgenographische Orientierung wird (unter Berücksichtigung der Untergrundschwärzung) einfach durch Photometrierung der Schwärtzungsverteilung der 002-Sichel ermittelt (also ohne auf den neuerdings in der Literatur stark betonten Unterschied zwischen Achsen- und Blättchenorientierung einzugehen). Dagegen geschieht die Ermittlung der Orientierung mittels Bestimmung des Dichroismus in Form von Absorptionsmessungen auf Rähmchen aufgespannter Fäden, die mit dichroitischen Farbstoffen gefärbt wurden, mit polarisiertem Licht unter verschiedenen Winkeln unter Verwendung von Dekahydronaphthalin zur Ausschaltung von Oberflächenreflexion und Streuung. Mit Ausnahme von Kongorot wird ein eindeutiger Zusammenhang gefunden bzw. die an Hand des Dichroismus ermittelte Orientierung mittels der röntgenographischen geeicht. (Eine solche Eichung dürfte nur brauchbar sein, solange Spinn- und Verstreckmethode sich nicht grundsätzlich ändern. Der Ref.) Für die Praxis interessant ist das Diagramm, welches die gefundene Abhängigkeit der Orientierung von der Verstreckungstemperatur und vom Verstreckungsgrad darstellt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bräuer, M.-Ludwigshafen/Rh., **Versuche mit Schall und Ultraschall in der Färberei** (Textilber. **32**, 701, 1951). ($6^1/_2$ S., 10 Abb.)

Beim Färben von Perlonfaser mit substituierten Farbstoffen bei gleichzeitiger Beschallung (Ultraschall 400—800 kHz) wurde schon früher eine raschere und erhöhte Farbstoffaufnahme festgestellt. Weiterhin sind im Max-Planck-Institut für Bastfaserforschung in Röstversuchen unter Beschallung beachtliche Verkürzungen der Röstzeit erzielt worden. (Energiedichte: für 2 m^3 Flüssigkeit ein Gerät von R. Bosch.) Die vorliegende Abhandlung ist dem Färben der Zellulosefasern mit Küpenfarbstoffen gewidmet. Die Eigenschaften von Schall und Ultraschall, die Kavitation, die dabei entstehenden hohen Kräfte und die Wirkung der Schallwellen im Färbebad werden zunächst erläutert. Zur Anwendung kam ein Hörschall niederer Frequenz (50 Hz), dessen trichterförmiger Sender in das Färbegefäß so eingehängt wird, daß das Färbgut sich unter ihm befindet. Hörschall höherer Frequenz (3 kHz) eines Stahlmembransenders, und Ultraschall (22 bis 175 kHz) eines Senders mit elektrisch erregten Nickelblechen strahlen die Schallwellen von unten auf das Färbegut (Gewebe). Letzteres wurde nicht bewegt, sondern jeweils in gleicher Entfernung vom Sender befestigt. Das übliche Flottenverhältnis kann nicht beibehalten werden; es schwankte zwischen 1:35 und 1:375, die Färbe- und Beschallungszeit betrug nur 5m. Schallwellen, die von der Gefäßwand auf das Substrat reflektiert werden (Echo), üben nicht die gleiche den Färbevorgang fördernde Wirkung aus wie die unmittelbar vom Sender kommenden. In Färbegefäßen aus Beton wird daher die abschwächende Echowirkung stärker sein als in Behältern aus Edelstahl. — Beschallung während des Färbens führt zu rascherer Aufnahme der Leukofarbstoffe. Ultraschall ist dem Hörschall überlegen. Steigende Frequenz ergibt nicht tiefere Färbungen, wohl aber vollständige Durchfärbung. Die Färbedauer wird durch Beschallung verkürzt, mittels Ultraschall 175 kHz auf $^1/_4$—$^1/_6$. Faserschädigungen wurden nur in einem Fall — Leinen, Hörschall 3 kHz — festgestellt. Wichtig sind die Kosten, denn die Verwendung von Schall ist eine reine Energiefrage. Für den Erfolg maßgebend sind Entfernung vom Sender, Dauer der Beschallung, sowie Verwendung mehrerer und wirksamerer Hörschallsender.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Ender, W., **Einige Betrachtungen zu dem Problem der Perlonfärberei.** (Textilber. **32**, 780, 1951). ($4^1/_2$ S., 4 Tab.)

Die Perlonfasern T und L sind Polyamide und unterscheiden sich untereinander nur durch die Anordnung der Säureamidgruppen und die Länge der eingebauten Polymethylenketten. Sie lassen sich mit fast allen Arten von Farbstoffen färben. Von den dabei erfolgenden und bekannten Vorgängen treten beim Färben der Polyamide beachtliche Abweichungen ein. Befriedigende Ergebnisse werden nur mit Chromkomplexfarbstoffen erzielt. Es zeigt sich ferner, daß der niedrige Quellgrad der Polyamide ihr färberisches Verhalten schädlich beeinflußt. Dagegen besteht die Möglichkeit, Perlon bei sehr hoher Temperatur zu färben. Gleichmäßige Färbungen von sauren Farbstoffen lassen sich durch Hilfsmittel erzielen, die farblose Anionen bilden. Diese werden wie saure Farbstoffe aufgenommen. Ähnliches erfolgt beim Färben mit Chromkomplexfarbstoffen, wenn dem Färbebad Verbindungen zugesetzt werden, die die Bindung Metallkomplex-Faser lockern. Die Diffusion im Innern der Faser (Färbevorgang) ist nicht immer von der Konzentration des Farbstoffs, sondern auch von der Temperatur abhängig. Einige Dispersionsfarbstoffe färben Polyamide in anderen Tönen als andere Fasern, so, wie auch andere farbige Stoffe sich nicht in allen Lösern mit der gleichen Farbe lösen. Der Verstreckungsgrad (Orientierungsgrad) ist nicht immer von Einfluß. Vielleicht spielen auch die Herstellungsbedingungen (Seide oder Stapel) hier mit hinein.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Waugh, D. F. und B. J. Livingstone-Cambridge, Massachusetts, **Formaldehyd als Hemmstoff der durch Thrombin bewirkten Fibrinogengerinnung.** (J. phys. coll. Chem. **55**, 464, 1951). (12 S.)

Während Thrombin in Gegenwart von 0,38% Formaldehyd innerhalb 24 Std. nicht wesentlich an Aktivität einbüßt, ruft die gleiche Menge Formaldehyd in einer etwa 0,2%igen Fibrinogenlösung (p_H 6,85, Ionenstärke 0,15, 24,4° C) in erster Phase, im Verlaufe von 60′, eine reversible Inaktivierung hervor. Zu diesem Zeitpunkt wird das ursprüngliche Gerinnungsvermögen durch eine Schnelldialyse teilweise wiederhergestellt. Die längere Einwirkung von Formaldehyd führt zu einer irreversiblen Inaktivierung, derzufolge das Fibrinogen beispielsweise bei 220 Min. langem Kontakt mit Formaldehyd nach der Dialyse nur noch zu 10% gerinnbar

ist. — Untersuchungen in der Ultrazentrifuge lassen vermuten, daß die inaktivierende Wirkung des Formaldehyds auf Fibrinogen weniger auf einer Polymerisation, als auf einer intramolekularen Umwandlung beruht. Die reversible Inaktivierung wird wahrscheinlich durch eine Reaktion des Formaldehyds mit Aminogruppen ausgelöst. — Das Retraktionsvermögen der Fibringerinnsel nimmt in Gegenwart von Formaldehyd etwa in gleichem Maße ab wie die Gerinnung und ist durch Dialyse nur geringgradig restituierbar.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Schulz, G. V.-Mainz, **Energetische und statistische Voraussetzungen für die Synthese der Makromoleküle im Organismus.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 569, 1951). (6 S.)

Es wird unter gewissen Voraussetzungen (Höhe des Polymerisationsgrades, Konzentrationen, die den biologisch auftretenden entsprechen) und Vereinfachungen (Unabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vom Polymerisationsgrad) eine Beziehung abgeleitet, die zu prüfen gestattet, ob und wie eine Kondensationsreaktion unter biologischen Bedingungen ablaufen kann. Es wird gefunden, daß eine freie Enthalpie von — 5 bis — 10 kcal pro Grundmolekül Vorbedingung ist. Es genügt also nicht, daß ihr Betrag kleiner als Null ist. Handelt es sich nicht um lauter gleiche Bausteine (Grundmoleküle), sondern um verschiedenartige, die in bestimmter Weise aneinandergereiht werden müssen, so tritt ein zusätzlicher Betrag von 2 kcal/Grundmol auf. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß eine Proteinsynthese nur über einen Phosphorsäureester möglich ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kausche, G.-A., und W. Lwowski-Heidelberg, **Elektro-optische Untersuchung zum Problem der Aggregationszustände von Tabakmosaikvirus-Protein in Lösungen.** (Z. Naturforsch. **6b**, 60, 1951). (4 S.)

Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung verschiedener Viruspräparate bestätigt die Berechtigung, die Teilchenlänge 2 r bei maximaler Doppelbrechung zu gegebener Feldstärke aus $674/\sqrt{c}$, wenn c die Konzentration in g/l bedeutet, in mμ zu berechnen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H.-Jena, **Zur Frage der Bestimmung des isoelektrischen Punktes von lebendem Plasma.** (Z. Naturforsch. **6b**, 141, 1951). (7 S.)

Entgegen H. Kölbel (ebendort **2b**, 382, 1947; **3b**, 442, 1948) kann nach Befunden an 18 basischen und 3 sauren Farbstoffen durch Kombination der Elektrophorese mit Vitalfärbung nicht der IEP lebenden Protoplasmas gefunden werden, sondern die erhaltenen Werte werden durch den Dissoziationsgrad der Farbstoffe und den physiologischen Zustand der Zellen bedingt. Bei der Elektrophorese abgestorbener Zellen und dem Umschlagspunkt sind basische Farbstoffe ohne Einfluß. Vielleicht eignet sich die zurückgewiesene Methode zum Vergleich der Giftwirkung von (Farb-)Stoffen auf einer Elektrophorese zugängige Organismen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Abele, K.-Adelaide, Australien, **Über die Volumenabnahme des Zellkernes in der Plasmolyse und über das Zustandekommen der Kernplasmarelation.** (Protoplasma **40**, 324, 1951). (14 S.)

Aus dem Nachweis, daß das Kernvolumen plasmolytischen Veränderungen des Quellungsvermögens bzw. der osmotischen Saugkraft des Kernes folgt, wird die Kernplasmabeziehung als spezifisches Kennzeichen abgelehnt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Die Leptonik erklärt den duktilen Bau der Lianen-Sprosse von Clematis Vitalba L.** (Protoplasma **40**, 298, 1951). (15 S.)

Die elastische Duktilität rührt nach Untersuchungen dichroitischer Färbungen und in Phasenkontrast von flachspiraliger Anordnung der mikroskopischen und der leptonischen Bauelemente her; mikroskopische Fila eufilater Wandungen sind zusammengesetzt aus Mikrofibrillen und diese aufgebaut aus Mizellen. Die paramizellare Festigkeit und der Gegenmizelldehnungssatz Ziegenspecks werden durch die neuen Befunde noch präzisiert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Menzler, G., und K. Stockhammer-München, **Zur Polarisationsoptik der Fazettenaugen von Insekten.** (Naturwiss. **38**, 190, 1951). (2 S.)

Die Stäbchen der Zweiflügler-Retina wirken ähnlich einem Nicol; zur Erklärung der polarisationsoptischen Erscheinungen hier und an der Retinula von Hautflüglern wird angenommen, daß zwei annähernd senkrecht zueinander schwingende Wellen in den Stäbchen getrennt verlaufen und eine zusätzlich eine Drehung der Polarisationsebene erfährt, und daß die Stäbchen in der Längsrichtung eine anisotrope und eine isotrope, aber optisch aktive Schicht zeigen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmitt, H.-H.-Münster, **Studien zur experimentellen Pathologie der Chloroplasten I.** (Protoplasma **40**, 209, 1951). (30 S.)

Zahlreiche Alkaloide rufen bei Belichtung der Pflanzen vitale Vakuolisierung der Plastiden hervor (bei manchen reversibel), wobei die Wanderung der Alkaloide jener basischer Farbstoffe entspricht. Der osmotische Wert der Vakuolen steigt bei Belichten anfangs langsam, dann stärker und linear, endlich nur noch langsam. Die Wirkung wird nicht nur wie von H. Lärz in einer Verdichtung der Plastidengrenzschicht gesehen, sondern auch in einer Beeinflussung des Enzymmechanismus.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Spek, J.-Rostock, **Über das optische Verhalten von Safraninen und Aposafraninen in den verschiedenen Komponenten des Protoplasmas.** (Protoplasma **40**, 239, 1951). (17 S.)

Viele basische Safranine und Aposafranine fluoreszieren (meist grün oder gelbgrün) in wasserfreien organischen Lösungsmitteln viel stärker als in Wasser; ihr Farbsalz löst sich nicht gut in lipophilen, wohl aber in hydrophilen und gemischten Flüssigkeiten. Offenbar wird in der Zelle die Fluoreszenz allein durch die Phosphatide gesteigert. Häufig kommen unter den Farbstoffen metachromatische vor, die mit chromotropen Substanzen einen Farbumschlag ergeben und dann wieder ein anderes Spektrum zeigen, manche sind zu Vitalfärbungen brauchbar. Die Unterscheidung verschiedener „Lipoidlöslichkeit" sollte berücksichtigen, daß sich viele Farbstoffe in rein lipophilen und gemischten Lösungen verschieden verhalten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Oncley, J. L., F. R. N. Gurd und M. Melin-Boston, Mass., **Herstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen. XXV. Zusammensetzung und Eigenschaften des β-Lipoproteins aus menschlichem Serum.** (J. Am. chem. Soc. **72**, 458, 1950).

Aus der Alkoholfraktion III-0 von Cohn (**68**, 459, 1946; **71**, 541, 1949) läßt sich durch Flotation in der Ultrazentrifuge (120000 x g) das 2,5—6% der menschlichen Plasmaproteine ausmachende β-Lipoprotein in

einem chemisch und physikalisch befriedigenden Reinheitsgrad isolieren. Obgleich das Lipoprotein nur 23% Polypeptide und 77% Lipoide (8,3% freies Cholesterin, 39,1% Cholesterinester, 29,3% Phosphorlipoide) enthält, ist seine Löslichkeit und sein Verhalten gegenüber Säuren und Basen durchaus typisch für ein Plasmaprotein. H. E. Schultze (Marburg/L.)

Cann, J. R. und J. G. Kirkwood-Pasadena, **Die Fraktionierung von Proteinen mit Hilfe der Elektrophorese-Konvektion.** (Cold Spring Harbor Symposia on quant. Biol. **14**, 9, 1950). (15 S.)

Die Methode führt bei Anwendung auf krist. Ovalbumin bei p_H 6,8 und Ionenstärke 0,05 zu einer Anreicherung der beweglicheren A_1-Komponente in der Bodenkammer und der bei diesem p_H etwas langsamer wandernden A_2- und A_3-Komponenten in der oberen Kammer. Trennungsfaktor = 1,23.

Aus 250 ccm Rinderserum läßt sich bei p_H 6,5 und Ionenstärke 0,1 eine 80—86% γ-Globuline enthaltende Fraktion in der Kopfkammer isolieren, die sich bei weiterer Behandlung in der von den Autoren entwickelten Apparatur in zwei Unterfraktionen (88% γ_2-Globulin + 8% γ_1-Globulin und 12% γ_2-Globulin + 74% γ_1-Globulin) aufteilen läßt. Durch wiederholte Elektrophorese bei p_H 5 und Ionenstärke 0,3 gelingt es, aus der bei p_H 6,5 in der Fußkammer angesammelten Restfraktion des Rinderserums einen Teil der β-Globuline (61% β_2-Globulin + 10% β_3-Globulin) in der Kopfkammer anzureichern. Die mit Hilfe des Konvektionsverfahrens durchgeführten Elektrophoresen von hochgereinigten γ-Globulinen (Alkoholfraktionierung) aus Rinderserum lassen erkennen, daß diese aus 8 Unterfraktionen bestehen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Cohn, W. E., **Die Ionenaustausch-Trennung von Ribonukleotiden.** (J. Am. Chem. Soc. **72**, 1471, 1950). (7 S.)

Ribonukleotide besitzen sowohl saure (Phosphat-) als auch basische (Amino-) Gruppen, und so bestimmt das p_H des Mediums die Gesamtladung des Zwitterions, indem es das Ausmaß der Dissoziation der einzelnen Gruppen festsetzt. Trägt man die p_H-Werte als Funktion des p_H für einige Ribonukleotide auf, so ergibt sich die folgende Reihenfolge mit zunehmender negativer Ladung: Cytidylsäure, Adebylsäure, Guanylsäure, Uridylsäure. Die beiden ersten sind bei p_H-Werten unter 2,5, Guanylsäure unter 1,5 Kationen. Diese Eigenschaften bilden die Grundlage zur Trennung dieser Ribonukleotide mit den Anionenaustauschern Dowex-1, Dowex-2 und Amberlite IRA-400. Als Elutionsflüssigkeiten werden Salzsäure steigender Konzz. (0,002 bis 0,005 n) und Ameisensäure (0,1 bis 1 n) verwendet. Letztere besitzt gegenüber der ersteren einige Vorzüge. Aus den Säulen erscheinen zunächst die in Hydrolysaten von Ribonukleinsäuren (Hefe) mit $Ba(OH)_2$ noch enthaltenen freien Basen und Riboside, dann mit Elution bei p_H 2 Cytidylsäure, Adenylsäure, Guanylsäure und Uridylsäure. Bei p_H 2,5—3 folgt Urydilsäure der Guanylsäure, bei p_H 5,5 werden Uridyl- und Cytidylsäure sowie Adenyl- und Guanylsäure zusammen eluiert. Es lassen sich auch drei Isomere von Adenylsäure und Inosinsäure sowie zwei Isomere von Guanylsäure voneinander trennen. Diese Methode erlaubt, die genannten Riboside in Größenordnungen von Grammen rein darzustellen. H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Beaven, G. H., E. R. Holiday und E. M. Jope-London, **Die UV-Absorptionsspektren von aromatischen Aminosäuren in Proteinen und ähnlichen Verbindungen.** (Discuss. Faraday Soc., **1950**, Nr. 9, 406) (11 S.).

Verfasser untersuchten die UV-Absorptionsspektren von Lysozym, Gelatine, Clupein, Tyrosin, Insulin, Gramicidin, Tryptophan, Hämoglobin des Menschen (vom Embryo und Erwachsenen) und Pferdeserumglobulin. Die Befunde werden im Hinblick auf die Beziehung zwischen der Feinstruktur der Spektren und der Struktur der Proteine diskutiert und die Schwierigkeiten aufgezeigt, welche bei der Deutung eines Proteinspektrums auf Grund der Spektren der Komponenten bestehen. — Es kann als gesichert gelten, daß geringe Modifikationen der Spektren aromatischer Aminosäuren durch deren Einbau in die Peptidkette hervorgerufen werden, und daß der Einbau in ein natives Protein für eine weitere Änderung des Spektrums verantwortlich zu machen ist. Dabei handelt es sich um kleine Verschiebungen von 10—30 Å nach längeren Wellen hin, die am leichteseten durch eine Methode, welche die Feinstruktur der Hauptabsorptionsbande zeigt, aufgefunden werden können. Die Kombination in der Peptidverknüpfung kann aber nur einen kleinen Teil dieses anomalen Verhaltens genügend erklären, und daher muß nach einem Effekt, der von der Kombination im nativen Zustand eines Proteins herrührt, gesucht werden. Beim Versuch einer Erklärung des anomalen Verhaltens spezifischer Gruppen in Proteinen muß man folgendes erörtern: 1. Einfluß von Wasserstoffbrücken, 2. Blockierung mit einer anderen Gruppe durch Kombination mit einer anderen Verbindung, 3. Einfluß intramolekularer Polarisierbarkeit des Proteinmoleküls auf die Aktivität der betreffenden Gruppe, und 4. Maskierung von vielen der in Frage kommenden Gruppen. Die bisherigen Befunde an dem am meisten untersuchten Tyrosin können die hier erörterten Effekte nicht erklären. Die Untersuchungen der Verfasser über den Effekt auf die Spektren ergeben einen 5. möglichen Mechanismus für das anomale Verhalten der aktiven Gruppen in Proteinen. Die Tatsache nämlich, daß das Spektrum des Tryptophans verschoben wird, wenn seine Gelatinelösung fest wird, läßt vermuten, daß schon die Beschränkung der Schwingungen durch ein halbfestes Gitterwerk genügt, um diese Effekte zweiter Ordnung auf das Spektrum zu erzielen. Da jedoch die Möglichkeit besteht, daß die Ursachen für die Anomalie bei den einzelnen Proteinen verschieden sind, läßt sich der Effekt noch nicht eindeutig erklären; er sollte aber bei der Deutung der Spektren von großen Molekülen (z. B. Ribonucleinsäure) beachtet werden. Um sicher zu gehen, daß keine anomalen Effekte die Folgerungen aus den Spektren einzelner Komponenten auf die Struktur großer Moleküle in Frage stellen, baut man das große Molekül am besten durch spezifische Enzyme bis zum Verschwinden der Anomalie ab. Ferner ist es bei Proteinen vorteilhafter, als Bezugsverbindungen kombinierte Peptide aromatischer Aminosäuren zu verwenden als einfache Säuren (z. B. ein Tripeptid mit der aromatischen Aminosäure in der Mitte).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Perutz M. F. und J. M. Mitchison-Cambridge, **Hämoglobinzustand in Sichelzellen-Anämie.** (Nature **166**, 677, 1950).

Nachweis, daß zum Unterschied vom normalen isotropen Hämoglobin das in pathologischen Fällen reduzierte anisotrop und kristallitisch geordnet ist; offene Fragen werden herausgestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Elliott A. und E. J. Ambrose-Maidenhead, England, **Beweis für die Kettenfaltung in Polypeptiden und Proteinen.** (Discuss. Faraday Soc. **1950**, Nr. 9, 246) (6 S.).

Bei Verwendung polarisierten Lichts zeigen die Ultrarotspektren von Polypeptiden (Poly-γ-benzyl-l-glutamat) und Proteinen (α-Keratin) eine Bande bei ca. 4840 cm^{-1}, welche zur Unterscheidung von gestreckten und gefalteten Konfigurationen auch in Gegenwart von Wasser dienen kann. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an Poly-γ-benzyl-l-glutamatfilmen, die aus Chloroformlösung hergestellt worden waren, zeigen örtlich begrenzte Bereiche mit Orientierungen wechselnder Richtung. Diese Orientierung entsteht während des Trockenprozesses, und es wird gezeigt, daß die Bildung der Sphärolite bei einer Gewichtskonzentration von ca. 15% einsetzt (zugleich starke Strömungsdoppelbrechung). Durch eine besondere Präpariertechnik konnten dünne, hochorientierte Filme gewonnen werden, welche den größten Ultrarotdichroismus aufweisen, der bei Polymeren je beobachtet wurde. Der amorphe Anteil ist nur sehr gering. (Beim Eintrocknen von Dioxanlösungen zeigten sich ähnliche Effekte). Poly-γ-benzyl-l-glutamat liegt dabei in der gefalteten α-Polypeptidform vor (Elliot und Ambrose, Nature **165** [1950] 921). Es ist daher möglich, daß der Effekt der leichten Orientierbarkeit mit der begrenzten Beweglichkeit der Moleküle und mit dem Fehlen von intermolekularen Wasserstoffbrücken zusammenhängt. Die Orientierung wird wahrscheinlich von einem der Kristallisation in der Lösung verwandten Prozeß und nicht von einer Schrumpfung beim Trocknen der Filme hervorgerufen. — Diese Beobachtungen dienen zur Deutung einiger Befunde an salzfreien Hämoglobin-Einkristallen. Dabei zeigen die N-H-Bindungen eine bevorzugte Orientierung längs der a-Achse (Richtung der gefalteten Polypeptidketten parallel zur a-Achse). Diese Befunde stimmen mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse von Perutz (Research **1949**, 252) überein.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Jaisle, F.-Tübingen, **Viskosität, Aktivität und Zusammensetzung künstlicher Aktomyosinmischungen.** (Biochem. Z. **321**, 451, 1951). (11 S.).

Vergleichsuntersuchungen von Viskosität und Aktivität von Aktomyosinen, die aus verschiedenen definierten Mischungen von reinem Aktin und krystallisiertem L-Myosin hergestellt werden, zeigen eindeutig, daß die von Szent Györgyi und seiner Schule vorgeschlagene viskosimetrische Bestimmung extrahierten Muskel-Aktomyosins wenig zuverlässige Resultate ergibt. In hochviskosen Gemischen wird die wahre Viskosität in zunehmendem Maße von Strukturviskosität überlagert.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Hasselbach, W. u. G. Schneider-Tübingen, **Der L-Myosin- und Aktingehalt des Kaninchenmuskels.** (Biochem. Z. **321**, 462, 1951). (14 S.).

Obgleich sich eine Trennung von bereits zu dem Komplex Aktomyosin vereintem Aktin und L-Myosin als nicht durchführbar erwiesen hat, gelingt es nach einem von den Autoren entwickelten Verfahren, beide Komponenten getrennt aus dem Muskel zu extrahieren. Dabei erscheint das L-Myosin zusammen mit den globären Proteinen in der 1. Extraktion, während das an sich ebenfalls lösliche Aktin nach Behebung von Permeabilitätsschwierigkeiten durch eine Blendorbehandlung in einer nachfolgenden Extraktfraktion isoliert wird Verfahrensgemäß werden aus einer Mischung von roten und weißen Muskeln des Kaninchens erhalten: 38% L-Myosin, 13—15% Aktin, 28% globäres Protein, 4% harnstoff-extrahierbares Protein und 15—17% Stroma.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Lindgren, F. T., H. A. Elliot u. J. W. Gofman-Berkeley, California, **Charakterisierung und Isolierung von Lipoiden und Lipoproteinen aus menschlichem Blutserum, ein Beitrag zum Studium der Arteriosklerose.** (J. phys. coll. Chem. **55**, 80, 1951). (14 S.).

Es ist möglich, die Lipoide und Lipoproteine des menschlichen Serums durch Änderung der Dichte des Lösungsmittels unter Verwendung von NaCl oder D_2O als Flotte oder Sediment zu isolieren. Die Charakterisierung erfolgt ebenfalls bei verschiedenen Dichtegraden durch Bestimmung der Flotationskonstanten Sf. Von den bisher isolierten Lipoproteinen, die z. T. nur sehr spärlich vorkommen und sämtlich Phosphatide und Cholesterin enthalten, werden folgende hydratisierte Molekulargewichte ermittelt: $Sf_4 = 1\,700\,000$, $Sf_6 = 2\,500\,000$, $Sf_{13} = 3\,400\,000$ und $Sf_{40} = 5\,900\,000$. — Von den in einem Schwerefeld von 81 000 g in einer NaCl-Lösung der Dichte 1,063 flottierenden Lipoproteinen ist die Fraktion Sf 10—20, wie in 6000 Einzeluntersuchungen gezeigt wird, erhöht: bei gesunden Männern proportional mit dem Lebensalter, bei Frauen vom 40. Lebensjahr ab, ferner bei Personen mit einem Myokardinfarkt, mit Diabetes mellitus und Hypertension. Eine Reihe gewichtiger Gründe spricht dafür, daß die Zunahme dieser hochmolekularen Lipoproteine zur Arteriosklerose in Beziehung steht.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Klotz, I. M. u. H. A. Fiess-Evanston, Illinois, **Die Thermodynamik der Metall-Proteinbindungen. Puffereffekte bei Kupfer-Albuminkomplexen.** (J. phys. coll. Chem. **55**, 101, 1951). (11).

Die Bindung von Cu-Ionen durch Rinderserumalbumin ist bei gleichem p_H von 6,5 in Phosphatpuffer größer als in Azetatpuffer und am geringsten in Zitratpuffer. Die Anwesenheit von Glykokoll oder Glutaminsäure setzt die Cu-Albuminbindung herab. Für die Affinität des Albumins zum Cu sind neben den —COOH— oder $\equiv$N: Endgruppen der Seitenketten des Proteins elektrostatische Effekte verantwortlich zu machen, denen zufolge die Bindung zunimmt, wenn die H:-Konzentration von p_H 4,8 auf p_H 6,5 erniedrigt oder die Temperatur von 0° C auf 25° C erhöht wird. Es werden Berechnungen für die freie Energie, Enthalpie und Entropie der Bindung durchgeführt.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Shulman, S. u. J. D. Ferry-Wisconsin, Madison, **Die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin. III. Sedimentations- und Viskostätsstudien in durch Hexamethylenglykol gehemmten Gerinnungssystemen.** (J.phys. coll. Chem. **55**, 135, 1951). (10 S.).

Untersucht man die Einwirkung minimaler Thrombinmengen unter definierten Reaktionsbedingungen auf gereinigtes Fibrin in Gegenwart einer die sichtbare Gerinnung verhindernden Hexamethylenglykolmenge in der Ultrazentrifuge, so

beobachtet man zwei über mehrere Tage beständige Komponenten mit den Sedimentationskonstanten 8,5 und 24,5 S. Die Konzentration der schneller wandernden Komponente nimmt mit fortschreitender Reaktionszeit auf Kosten der für Fibrinogen charakteristischen Fraktion mit der Konstanten 8,5 S zu. — Vergleichende Viskositätsmessungen ergeben einen kontinuierlichen Anstieg der spezifischen Viskosität bis zu einem konstanten, gegenüber dem Ausgangs- wesentlich erhöhten Endwert. Da die auf die Konzentration 0 extrapolierte wahre Viskosität keine Veränderung erfährt, wird geschlossen, daß das Fibrinogen schrittweise in ein Zwischenprodukt verwandelt wird, das wahrscheinlich mit der in der Ultrazentrifuge schneller wandernden Komponente identisch ist und das durch Endgruppenpolymerisation zur Bildung höchst unsymmetrischer Aggregate befähigt ist.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Roberts, H. St. und N. G. Anderson-Durham, **Eine Zellenuntersuchung der Heparinwirkungen auf isolierte Kerne.** (Expt. Cell. Res. **2**, 224, 1951). (11 S.).

Das von den aus Rattenleber isolierten Kernen erhaltene Gel schrumpft durch Azur A und Methylenblau auf $^1/_4$, schwillt aber durch nachfolgende Heparinbehandlung auf $^5/_4$ des Ausgangsvolumens. Nach weiteren Versuchen tritt das Heparin an die Stelle der Desoxyribonucleinsäure und bildet einen viskosen eiweißhaltigen Komplex.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

de Robertis, E., und C. M. Franchi-Montevideo, **Elektronenmikroskopische Beobachtung der Feinstruktur der bakteriellen Geißel.** (Expt. Cell. Res. **2**, 295, 1951). (4 S.).

Nach Trypsinbehandlung wird an Geißeln ein 120—150 Å dickes, manchmal spiralig gewundenes Zentralfilament in einer sehr dünnen Scheide festgestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Williams, R. C.-Berkeley/Calif. und R. L. Steeve-New York, **Elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Längeneinheit von Tabakmosaikviruspartikeln.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2057, 1951). (5 S.).

Elektronenmikrogramme der Tropfen über einen Spezialträger gesprühter Suspensionen sind photographiert worden und haben bei den Längenmessungen, soweit teilweise gereinigte Suspensionen benutzt wurden, zu 96% Monodispersität, nämlich [in guter Übereinstimmung mit Bestimmungen aus kristallographischen Daten, Diffusionsverhalten, Sedimentationskonstanten und Lichtbeugungswerten; vgl. Oster, Doty und Zimm, ebendort 69, 1193, 1947] etwa 298 mμ oder den doppelten Wert ergeben. Die wegen des Nachweises der Mono- oder höchstens Paucidispersität wichtigen Untersuchungen lassen die Frage der Abhängigkeit der Infektiösität von der Dispersität offen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Leyon, H.-Uppsala, **Einige physiko-chemische Merkmale spontanen Mäuseencephalomyelitisvirus, Rasse FA.** (Expt. Cell. Res. **2**, 207, 1951). (17 S.).

Bestimmungen der UV-Extinktionskurve (entsprechend der von Nucleoproteinen), der Sedimentationskonstanten (160—165 S), der p_H-Stabilität und der thermalen Inaktivierung (entsprechend einer monomolekularen Reaktion der Aktivierungsenergie von 34500 cal/„Mol"). Durchmesser der Teilchen elektronenmikroskopisch gemessen zu 28 mμ, in Lösung aggregiert zu Haufen wechselnder Größe.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Surgenor, D. M., B. Alexander, R. Goldstein u. K. Schmid-Boston, **Ein System zur Trennung der Eiweißkomponenten des menschlichen Plasmas. II. Die Komponenten des Gerinnungsprozesses.** (J. phys. coll. Chem. **55**, 94, 1951). (8 S.).

Wird menschlichem Blut unmittelbar nach der Entnahme die vorhandene Menge Kalziumionen durch Behandeln mit einem geeigneten Kationen-Austauschharz (Dowex 50) in Apparaturen mit nicht benetzbaren Oberflächen entzogen, so lassen sich aus dem nun nicht mehr gerinnenden Blut die Thrombocyten, das Prothrombin, Fibrinogen, antihämophile Globulin, Ac-globulin, Plasminogen, der Plasmin-Inhibitor, das Heparin-Komplement und die Vorstufe des Serumprothrombin-Umwandlungsfaktors in genuinem Zustand gewinnen. Besonders hoch ist der erzielte Reinheitsgrad des Prothrombins, das an $BaSO_4$ adsorbiert und mit Hilfe von Natriumzitrat eluiert wird. Die übrigen Gerinnungsfaktoren werden in den Cohnschen Alkoholfraktionen I—IV abgeschieden. Thrombin oder andere, erst im Verlaufe der Blutgerinnung gebildete Faktoren lassen sich in keinem der erhaltenen Verfahrensprodukte nachweisen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Lettré, H.-Heidelberg, **Physikalisch-chemische Betrachtungen über Wachstum und Zellteilung.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 531, 1951). (5 S.)

Zum Unterschied vom Kristallwachstum strebt bei dem der Lebewesen die Oberfläche einem Maximum zu, d. h., kommt es bei dem Massenzuwachs zu Teilungen, als deren Ursache der Stoffwechsel, d. i. das Gleichgewicht zwischen ein- und ausdiffundierterenden Stoffen, anzusehen ist (kritischer Radius 10—60 μ, sofern von Reservestoffen in den Zellen abgesehen werden kann). Die identische Reproduktion beim Teilen wird rein chemisch gedeutet. Die für die Überwindung der Oberflächenspannung bei der Teilung erforderliche Energie wird nach angestellten Berechnungen nicht nur völlig gedeckt, sondern reicht auch noch für Arbeitsleistungen darüber hinaus, so bei Einfluß von Mitosegiften. Speks Modellversuche mit Öltropfen, welche sich durch relative Erhöhung der Oberflächenspannung in der „Zellmitte" teilen, werden abgelehnt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Addink, N. W. H.-Eindhoven, Holland, **Eine wahrscheinliche Beziehung zwischen dem Zinkgehalt von Leber und Blut und dem Krebsproblem.** (Nature **166**, 693, 1950). ($^1/_2$ S.)

Da verschiedene Metalle Bestandteile von Fermenten sind und in bösartigen Geschwulsten verschiedene Fermentaktivitäten erhöht sind, wurden Gewebe von normalen und krebskranken Personen verascht und in der Asche mit Hilfe des direkten Kohlebogens spektrographisch der Metallgehalt analysiert. Unter den Elementen Eisen, Aluminium, Kalzium, Natrium, Kalium, Magnesium, Phosphor, Kupfer, Zink, Blei, Mangan, Chrom, Molybdän, Silber und Silizium war bei bösartigem Wachstum nur der Zinkgehalt erhöht.

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Seifriz, W.-Philadelphia, **Eine molekulare Deutung der Toxizität.** (Protoplasma **40**, 313, 1951). (9 S.)

Versuche mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen und primären Alkoholen an Plasmodien über die Hemmung ihrer Strömung lassen erkennen, daß nicht allein die Einflüsse auf Plasmaoberflächen betrachtet werden dürfen, so daß wohl nur Änderungen der Molekularkohäsion die Befunde eindeutig verständlich machen. In sie eingeschlossen sind weitere Besonderheiten, so Bindungsweise zwischen den Hochpolymeren des protoplasmatischen Proteingerüstes und deren Einfluß auf soloide und geloide Plasmawechsel. (Ref. sieht darin zugleich eine Bestätigung seiner an anderem Material auf ganz andere Weise begründeten Folgerungen; s. Expt. Cell Res. **2**, 279, 1951.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hughes, W. L.-Harvard Medical School, Boston, **Proteinmercaptide.** (Cold Spring Harbor Symposia on quant. Biol. **14**, 79, 1950). (6 S.)

Zur quantitativen Bestimmung von Thiolgruppen in Proteinen werden deren wäßrige Lösungen mit in Toluol gelösten Methylquecksilbersalzen unter Vermeidung von Emulgierung behandelt. Durch Titration des CH_3HgX-Schwundes aus dem organischen Lösungsmittel mit Hilfe von Dithizon in Gegenwart von Amylamin und überschüssigem Azeton wird die Einstellung des Gleichgewichtes der Reaktion: $CH_3HgJ + Alb\,SH \rightleftharpoons CH_3HgSAlb + H^+ + J^-$ verfolgt. (Das untersuchte Mercaptalbumin wurde aus Serumalbumin als $(AlbS)_2Hg$ durch berechnete Mengen $HgCl_2$ abgeschieden und nach mehrmaliger Kristallisation durch Dialyse oder Alkoholfällung in Gegenwart von Zystein regeneriert). Die unter Berücksichtigung verschiedener Korrekturen errechnete Gleichgewichtskonstante $p_K = 4{,}5$ ($-\log_{10}$) ermöglicht vorauszusagen, daß das p_H für vollständige Umsetzung über 7 liegen muß. Messungen bei p_H 7,3 und 9,7 bestätigen, daß bei entsprechenden Reaktionsbedingungen 1 Mol CH_3HgJ von 1 Mol Mercaptalbumin gebunden wird. Dieses Protein besitzt also nur eine SH-Gruppe im Molekül. Kristallisiertes menschliches Oxyhämaglobin bindet je Mol 2 Mole CH_3HgJ. In diesem Falle stellt sich das Gleichgewicht unter entsprechenden Versuchsbedingungen langsamer ein. Bei Ovalbumin benötigen die Thiolgruppen 24 Stunden, um vollständig mit CH_3HgJ zu reagieren, während die Umsetzung im wäßrigen Milieu bei Verwendung des besser dissoziierenden $CH_3HgNO_3 + NaJ$ schnell verläuft.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Breusch, F. L.-Istanbul, **Die Verbrennung der Fettsäuren im tierischen Organismus.** (Angew. Chem. **62**, 66, 1950). (3 S.)

Großzügig angelegte Übersicht über die verschiedenen Wege des physiologischen Abbaus von Fettsäuren, die als β-, α-, und α, γ-Oxydation, 9, 10-Dehydrierung, ω- sowie alternierende β-Oxydation bezeichnet werden. Das Zwischenprodukt des eigentlichen Abbaus der Fettsäuren mit 2- bzw. 4-C-Einheiten geht dann in den Trikarbonsäurezyklus ein, der die Abbauwege von Zuckern und Fettsäuren und auch die vieler Aminosäuren vereinigt. Ein Kapitel über Gesamtbilanz des Fettsäurenstoffwechsels und die Zusammenarbeit der Körperorgane beschließt den sehr lesenswerten Aufsatz. 121 Literaturzitate.

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Mialki, W.-Remscheid. **Zerkleinerung von Weichstoffen in der Lebensmittelverarbeitung.** (Chem.-Ing.-Technik **23**, 473, 1951). ($3^3/_4$ S.)

Versuch erstmalig die physikalischen Vorgänge bei der Zerkleinerung von Lebensmitteln, insbesondere der Weichzerkleinerung, wissenschaftlich darzustellen, so daß die gewonnenen Erkenntnisse zur Verbesserung der seit 50—100 Jahren unveränderten Maschinen benutzt werden können. Lebensmittel sind komplizierte Kolloide und daher in ihren Veränderungen durch den Mahl- oder Schneidprozeß schwierig zu erfassen. Über Oberflächenarbeit, Wirkungsgrad der Maschinen und stoffliche Veränderungen wird berichtet.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Fischer, K. E.-National Bureau of Standards, Washington, **Rheologisches Verhalten von handelsüblichen Farben.** (J. Coll. Sci. **5**, 271, 1950). (11 S.).

Die rheologischen Eigenschaften einer großen Zahl handelsüblicher Farben werden mit einem Rotationsviskosimeter gemessen: a) alle Proben hatten eine plastische Viskosität über 4 Poise; b) Hochglanz-Emaillefarben zeigten eine sehr kleine Fließgrenze und keine oder sehr geringe Thixotropie; c) Außenanstrichfarben sowie solche auf der Basis wäßriger Emulsionen zeigten die höchste Fließgrenze und Thixotropie. — Die Kenntnis der rheologischen Eigenschaften ist für die Praxis von großer Bedeutung. Ein Fließen des Farbfilms wird begünstigt durch geringe Viskosität, große Filmdicke und durch Ausflocken der Pigmentkomponente, was durch eine geringe Fließgrenze angezeigt wird.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Mattson, F. H., F. J. Baur und L. W. Beck-Cincinnati, Ohio, **Nährwertvergleich von Mono-, Di- und Triglyceriden.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **28**, 386, 1951). ($4^1/_2$ S.)

An 100 Rattenversuchen erwies sich der kalorische Wirkungswert bei Mono-, Di- und Triglyzeriden als gleich. Die niedrigeren Werte bei Laurin- oder Stearinsäure werden auf eine schlechtere Absorption zurückgeführt.

B. Roßmann (Wiesbaden)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Schwarzkopf, P.-Reutte Tirol, **Entwicklungsrichtungen der Pulvermetallurgie.** (Schweizer Arch. **17**, 161, 1951). ($9^1/_2$ S.),

Ausgehend von den Erfahrungen bei der Herstellung von Glühfäden wird der Weg gezeigt, den die Pulvermetallurgie von den hochtemperaturfesten Metallen über Verbund-Kontaktwerkstoffe, Hartmetalle auch mit hoher Korrosionsfestigkeit bei hohen Temperaturen und poröse Sinterkörper bis zur Herstellung hochfester, porenfreier und formschwieriger Maschinenteile beschritt, und auf die augenblicklichen Entwicklungsrichtungen, wie z. B. die Entwicklung hochtemperaturbeständiger Boride, nichtmetallischer Werkstoffe sowie gesinterter Mischungen von Metallen und Oxyden werden Ausblicke gegeben. Eingestreut sind Betrachtungen über Kristallversetzung, Kristallerholung, über Beziehungen der Pulvermetallurgie zur Keramik und das Problem der metallischen Bindung. Abschließend wird auf den Vorgang des Sinterns ohne und mit flüssiger Phase näher eingegangen.

F. Peters (Hagen)

Koch, P.-Dortmund, **Abhängigkeit der Korngröße von Spritzmetallbelägen von den Spritzbedingungen** (Metalloberfläche A **5**, 129, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Es wird versucht, aus einer Reihe von Spritzmetallbelägen statistisch einen Zusammenhang zwischen Korngröße und technischen Spritzdaten aufzustellen, mit dem Ziel, reproduzierbare Spritzmetallbeläge zu erzielen.

F. Peters (Hagen)

Benesovsky, F.-Reutte/Tirol, **Pulvermetallurgie 1950** (Metall **5**, 384, 1951). (4 S.)

In Fortsetzung des vorjährigen Berichtes (Metall **4**, 332, 1950) wird der Inhalt von 174 pulvermetallurgischen Veröffentlichungen des Jahres 1951 unter folgenden Gesichtspunkten zusammengefaßt: Allgemeines, Pulver, Theorie des Pressens und Sinterns, hochschmelzende Metalle, seltene Metalle, Hartmetalle, Kontaktwerkstoffe, Leichtmetalle, poröse Werkstoffe, Eisenpulvermetallurgie, magnetische Werkstoffe, Metallkeramik.

F. Peters (Hagen)

Pollack, A.-Schönbach-Dillkreis, **Das Alodineverfahren, ein neues Schutzverfahren für Aluminium und seine Legierungen.** (Metall **5**, 434, 1951). (2 S.)

Kurze Übersicht über Ausführung und Anwendung des Alodineverfahrens, bei dem es sich um ein chemisches Oberflächenbehandlungsverfahren handelt. Hierbei werden auf den Aluminiumteilen grüne bis graue, irisierende Schichten aus Aluminium- und Chromphosphaten abgeschieden, die außer einem guten Korrosionsschutz einen vorzüglichen Haftgrund für Lackschichten darstellen.

F. Peters (Hagen)

Kuzelnigg, A.-Solingen-Merscheid, **Neue Reagenzpapiere zur Porenprüfung und zum Nachweis von Metallen.** (Metalloberfläche B **3**, 113, 1951). (3 S.)

Als Reagenzpapiere zum Metallnachweis können verwendet werden: Dimethylglyoximpapier für Nickel, Dithizonpapier für Zink und Kadmium, Neutralrotpapier für Magnesium, Methylenblaupapier für Zinn und Eriochromzyaninpapier für Aluminium. Zum Nachweis von Poren in Überzügen auf Eisen kann Reagenzpapier mit α-Nitroso-β-Naphthol („Porotest I") verwendet werden. Poren in Silberüberzügen auf Nickel lassen sich mit Dimethylglyoximpapier, in Silberüberzügen auf Messing oder Kupfer mit Hämatoxylinpapier („Porotest II") und in Kupfer- oder Messingüberzügen auf Aluminium mit Hämatoxylinpapier nachweisen.

F. Peters (Hagen)

Wiederholt, W.-Berlin-Dahlem, **Korrosionsschutz im Leichtstahlbau** (Werkstoffe u. Korrosion **2**, 372, 1951). (6 S.)

Stahlleichtbauteile können durch metallische oder durch organische Überzüge vor Korrosion geschützt werden, wobei die Art und Dicke des Überzuges den jeweiligen chemischen Beanspruchungen anzupassen ist.

F. Peters (Hagen)

Auerbach, R.-Neumünster, **Phasen-Grenzlinien, insbesondere in ihrer Bedeutung für die Korrosion.** (Werkstoffe u. Korrosion **2**, 365, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Verf. zeigt, in welcher Mannigfaltigkeit Grenzlinien, entlang deren sich drei Phasen berühren, durch besondere Wirkungen in Erscheinung treten können, z. B. in Lokalelementen, Glühkathoden und in Mehrstoffkatalysatoren, die an mikroskopischen Grenzlinien zwischen einer heterogenen festen Oberfläche und einer homogenen flüssigen oder gasförmigen Phase zur Wirkung kommen. Die inverse Erscheinung ist die Kavitation. Makroskopische Grenzlinien an teilgefüllten Behältern, die von einem Vierphasen-Punktsystem durchsetzt sind, sind besonders aktiv. Gravitationspotentiale und elektrokinetische Potentiale haben ebenfalls in Grenzlinien einen maximalen Wert. Die Reaktionsfähigkeit der Grenzlinien kann zu Korrosionen Anlaß geben, die durch natürliche oder künstliche Schutzschichten oder durch Adlineation an den Grenzlinien verhindert oder gemildert werden kann.

F. Peters (Hagen)

Kaindl, K. und A. Mathiaschitz-Linz, **Zerstörungsfreies Rißprüfverfahren mittels radioaktiver Indikatoren** .(Werkstoffe u. Korrosion **2**, 368, 1951).($1^1/_2$ S.)

Nach außen offene, fast ebene und im Bereich der Hand liegende Fehlerscheinungen insbesondere an nichtmagnetischen Werkstoffen können gut durch radioaktive Indikatoren nachgewiesen werden, die in alkoholischer Lösung geringer Intensität mittels Kapillarwirkung in die Fehlstellen eingebracht werden. Auf diese Weise sind z. B. Korrosionserscheinungen, wie Korngrenzenzerfall, Spannungskorrosion sowie feinste Dauerbruchanrisse nachgewiesen worden.

F. Peters (Hagen)

Erdmann, R., **Metallische Überzüge durch Niederschlagen vergaster Metalle.** (Metalloberfläche B **3**, 133, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Kurze Besprechung der neueren Entwicklung der Vakuumplattierung von Metallen und Nichtmetallen in Deutschland und im Ausland.

F. Peters (Hagen)

Cernia, E. und G. Cevidalli-Forschungsinst. „G. Donegani" der Soc. Montecatine Novara, **Herstellung von feinverteiltem Aluminiumoxyd aus Aluminiumchlorid und Wasserstoff durch Verbrennung mit Luft.** (Vorläufige Mitteilung.) (Chim. e L'Industria **33**, 353, 1951). (2 S.)

Es wird über ein Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Al_2O_3 durch Verbrennung eines Gemisches von H_2 und Al_2Cl_6-dämpfen mit Luft berichtet.

$$Al_2Cl_6 + 3\,H_2 + 1{,}5\,O_2 = Al_2O_3 + 6\,HCl$$

Die Apparatur enthält ein auf 160° C beheiztes Pyrexrohr, das mit zweimal sublimiertem Al_2O_6 beschickt wird, wodurch der Teildruck auf $^1/_4$ ata gehalten wird, Kontrollinstrumente für die H_2-Zufuhr, Vorlage, Filterbeutel und Ventilator. Das erhaltene Produkt ist weiß, feucht und reagiert noch sauer. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 180—200° C enthält es neben H_2O und HCl 96—98% Al_2O_3. Ein Gramm in einem Liter H_2O kalt suspendiert, gibt eine haltbare, leicht opaleszierende kolloide Lösung vom p_H 6. Die scheinbare Dichte beträgt 0,042, der Teilchendurchmesser ist 350—500 Å, ein Gramm weist eine Oberfläche von 200000 cm^2 auf. Durch teilweisen Ersatz des H_2 durch CH_4 und Änderungen der im allgemeinen hinter dem Reaktionsrohr zugeführten Luftmenge lassen sich die Eigenschaften des Produktes entsprechend variieren.

K. Steiner (Dachau)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Heynis, J. W. Y. und L. Maaskant-Arnhem, Holland, **Ein verbesserter Apparat zur Messung von Oberflächenspannungen.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1222, 1950). ($5^1/_2$ S.)

Es wird eine mit Rückstellfedern und Spiegelablesung versehene Form der Langmuirschen Waage beschrieben, die sich wegen der robusten Konstruktion und schnellen Meßbereitschaft vor allem für Reihenmessungen durch angelernte Hilfskräfte eignet.

Fr. Hock, (Gießen)

Inoué, S.-Princetown (New Jersey), **Eine Methode zur Messung kleiner Strukturretardationen in lebenden Zellen.** (Expt. Cell Res. **2**, 513, 1951). (5 S.)

Die neue Halbschattenmethode mit Polarisationsmikroskop und Kompensator gestattet die Messung einer Retardation von 0,1 mμ direkt an lebenden Zellen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Beyerle, K.-Göttingen, **Ultrazentrifugen.** (VDI-Zeitschr. **93**, 736, 1951). (6 S.)

Zur Bestimmung der Größe und Masse kolloider Teilchen, großer Moleküle und ähnlicher Partikel mittels der Ultrazentrifuge wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen oder ihre Gleichgewichtsverteilung im Gleichgewichtszustand bei umlaufender Zentrifuge gemessen. Die zu diesen Messungen dienenden optischen Einrichtungen arbeiten nach dem Absorptionsverfahren bzw. nach dem Refraktionsverfahren. Unmittelbar wird die Konzentrationskurve durch die Philpot-Svensson-Optik aufgezeichnet. Mit Rücksicht auf diese Meßverfahren müssen die Konstruktionen von Ultrazentrifugen hinsichtlich des Auflösungsvermögens des analytischen Läufers, des Fassungsvermögens und der Normalbeschleunigung des präparativen Läufers, der Konstanz und Änderung der Drehzahl, der Temperierung und der Sicherheit bestimmten Forderungen entsprechen. Die zur Erfüllung dieser Forderungen beim Bau der gebräuchlichen Ultrazentrifugen ergriffenen konstruktiven Maßnahmen weisen bezüglich Bauweise, Lagerung und Antrieb des umlaufenden Systems sowie der zur Temperierung des Läufers und zur Herstellung ausreichender Sicherheit getroffenen Vorkehrungen erhebliche Unterschiede auf, wie an einer Gegenüberstellung gezeigt wird.

F. Peters (Hagen)

Lipp, W.-Graz, **Versuch einer physiko-chemischen Analyse der Silberimprägnations-Methode nach Bielschowsky-Gros.** (Protoplasma **40**, 275, 1951). (23 S.)

Bei der Versilberung nach der genannten Färbungsmodifikation scheint ihre Spezifität von der Dichte der Strukturen bzw. der Weite der Intermizellarspalten (aus weiten waschen Diffusionsströme die „Keime" aus, von engen oder verlegten wird die Imprägnation verzögert), nicht aber von Reduktionsvermögen, Formolabgabe oder Lage des IEP der betr. Strukturen abzuhängen. Im Vorbad nachgewiesen wird die Keimbildung durch elektrostatische Adsorption von Ag-Ionen, welche Gewebseiweiß chemisch binden und hauptsächlich durch frei werdendes Formol teilweise reduziert werden; die Keime wachsen schließlich durch wechselnde Anlagerung von Silberhydroxyd und kolloidem Ag oder in ammoniakalischer Ag-Lösung durch naszierendes Ag in feiner Verteilung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Grassmann, W.-Regensburg, **Neue Verfahren der Elektrophorese auf dem Eiweißgebiet.** (Naturwiss. **38**, 200, 1951). (7 S.)

Behandelt werden ein neues, nach dem Prinzip der Tiselius-Apparatur erarbeitetes Verfahren in der ursprünglichen Form (Angew. Chem. **62**, 170, 1950) und neueren Abänderungen (Naturwiss. **37**, 397, 1950), sowie eine Reihe analytischer Mikrobestimmungen durch Elektrophorese an Filtrierpapier und die Kolometrierung von Elektropherogrammen (Naturwiss. **37**, 496, 1950).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lüscher, H.-Berlin, **Neuzeitliche optische und optisch-mechanische Geräte zur Oberflächenprüfung.** (Werkstatt u. Betrieb **84**, 437, 1951). ($4^1/_2$ S.)

Als wichtigste Neuerungen auf dem Gebiete der optischen Oberflächenprüfung werden Geräte für das Profil-Tastverfahren, für das Lichtschnittverfahren, für die Prüfung von Planflächen mittels Autokollimation und für die Oberflächenprüfung mit Interferenzmethoden im Aufbau, in der Wirkungsweise und in den Anwendungsmöglichkeiten besprochen.

F. Peters (Hagen)

Földes, G.-Schaffhausen, **Neue Prüfmaschine für Kunststoffe.** (Schweizer Archiv **17**, 209, 1951). (5 S.)

Beschreibung eines neuen Prüfgerätes für die mechanische Prüfung härtbarer Kunststoffe (Formpreßstoffe und geschichtete Preßstoffe) mit sehr großem Lastbereich und außerordentlicher Genauigkeit (5 Meßbereiche von 10—1000 kg für Zugversuche und 4 Meßbereiche von 100—1500 kg für Druckversuche).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Weltmann, R. N.-New York, **Instrumente zur Bestimmung rheologischer Parameter von Flüssigkeiten.** (J. Coll. Sci. **5**, 295, 1950). (8 S.)

Die Instrumente zur Messung rheologischer Eigenschaften von Flüssigkeiten können in drei Gruppen eingeteilt werden. Mit Instrumenten der 1. und 2. Gruppe kann die Newtonsche Zähigkeit gemessen werden. Für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten können sie nur unter Verwendung von Vergleichssubstanzen benutzt werden. Den Instrumenten der 2. Gruppe kann im Gegensatz zu denen der 1. Gruppe ein Fließmodell zugeordnet werden, so daß Newtonsche und plastische Viskositäten ohne Benutzung von Standardsubstanzen berechnet werden können. Die 3. Gruppe umfaßt Instrumente mit definierten Fließbedingungen derart, daß das zu untersuchende Material jeweils nur einem bestimmten, definierten Geschwindigkeitsgefälle unterworfen wird. Nur diese Gruppe von Instrumenten kann zur Bestimmung sämtlicher Parameter nicht-Newtonscher Flüssigkeiten verwendet werden. — Die Vor- und Nachteile der am meisten benutzten Viskosimeter der drei Gruppen werden diskutiert. Der Meßbereich der Instrumente der 3. Gruppe reicht zur Messung sehr geringer sowie sehr hoher Viskositäten noch nicht aus; in vielen Fällen können die rheologischen Bedingungen, wie sie in der Praxis vorkommen, nicht angenähert werden.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Kahovec, L. und E. Treiber, **Über eine Röntgenküvette für Kleinwinkelaufnahmen.** (Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **55**, 437, 1951). ($1^3/_4$ S.)

Beschreibung einer speziell für Kleinwinkelaufnahmen bestimmten Küvette, deren Fenster aus zwei Glimmerfolien bestehen. Diese hat Aussparungen an den Zwischenringen zur Aufnahme von Flüssigkeitsüberschuß und erwies sich als tagelang dicht. Glimmerfenster (0,01 mm Dicke) sind ohne Einschränkung bis zu einem Glanzwinkel von ca. 3° 35′ bzw. einem Netzebenenabstand von 12,3 Å verwendbar.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hall, H. T. und R. M. Fuoss-Schenectady, N. Y., **Empirische Analyse von Viskositätsdaten.** (J. Amer. chem. Soc. **73**, 183, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Die Gleichung von Wilberforce für Kapillarviskosimeter enthält sowohl die Korrektur für die kinetische Energie als auch für den sogenannten Endeffekt. Es wird gezeigt, daß man sie zu einer Beziehung umformen kann, in der die scheinbare Fluidität linear vom

Druck abhängt; ein additives Glied, welches ebenfalls linear vom Druck abhängt, berücksichtigt den Fehler, der durch die Benetzung des Pipettengefäßes des Viskosimeters verursacht wird. Eine experimentelle Methode zur Bestimmung der Korrekturgrößen wird gegegeben. Polystyrol- und Polyvinylpyridin-Lösungen zeigen nach Anbringung obiger Korrekturen eine linear vom Druck abhängige Fluidität. Eine Analyse der Versuchsergebnisse führt zu einer Beschreibung der Schubspannungsabhängigkeit durch eine einzige Konstante.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Lindquist, C. G. und W. C. Sierichs-Stanford-University California, USA, **Messung von Fließeigenschaften eines pseudoplastischen Stoffes mit einem Viskosimeter mit konzentrischen Zylindern.** (J. Coll. Sci. **6**, 33, 1951). ($8^1/_2$ S.)

In der Arbeit soll gezeigt werden, auf welche Weise die auf das Volumenelement bezogene Funktion zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle im Falle pseudoplastischer Systeme experimentell bestimmt werden kann. Die Theorie des aus zwei konzentrischen Zylindern (Radius R_1, R_2) bestehenden Rotationsviskosimeters wird diskutiert. An Hand der Experimente wird gezeigt, daß man auf extrapolatorischem Wege das Fließgesetz erhält, wenn man bei konstantem R_1 bzw. R_2 das Verhältnis R_1/R_2 variiert und die Ergebnisse auf den Fall $R_1 - R_2 = 0$ extrapoliert. Das Verfahren wird an Hand von Messungen an wäßrigen Lösungen von Methylzellulose demonstriert.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Cleverdon, D.-Great Burgh/England, **Praxis der Osmometrie: ihr Beitrag zur Charakterisierung von Hochpolymeren.** (J. Appl. Chem. **1**, 272, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Statische und dynamische Osmometer werden kurz betrachtet und die Theorien über den Wirkungsmechanismus von Membranen und die augenblickliche Auffassung über den Wert thermodynamischer Untersuchungen in Zusammenhang mit der Anwendung von Osmometern (Wechselwirkungskonstante μ) wiedergegeben. Der Beitrag osmotischer Messungen zur Charakterisierung von Hochpolymeren (Zahlenmittel des Molekulargewichts) wird kritisch erörtert und der Verteilungskurve des Zahlenmittel-Molekulargewichts eines handelsüblichen Polystyrols die Verteilungskurve des viskosimetrischen Mittels vergleichend gegenübergestellt. Auf die Methode von Beall (J. Polymer Sci. **4**, 483, 1949) zur Ermittlung der Verteilungskurve wird hingewiesen und der Unterschied zwischen der integralen und differentiellen Verteilungskurve des Zahlenmittels eines Polymerisats und den entsprechenden Kurven nach dem früheren Verfahren aufgezeigt. Im besonderen deutet die Beall-Kurve auf eine geringe, sehr hochmolekulare Fraktion hin, deren Vorhandensein durch Lichtstreuungsmessungen bestätigt werden konnte.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Weil, H., **Ionenaustausch mit diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren.** (La Chim. e l'Industria **33**, 287, 1951).

Die Nachteile der bisher verwendeten Verfahren für Ionenaustausch und Chromatographie liegen in der stoßweisen Behandlung in einer einzigen Säule mit Unterbrechung nach jedem einzelnen Arbeitsgang. Verf. hat mit C. G. Lynam das diskontinuierliche Verfahren durch ein kontinuierliches ersetzt. Die eine Ausführungsform verwendet kaskadenförmig übereinander angeordnete Säulen, die andere eine radiale Apparatur, die aus konzentrischen, perforierten Röhren besteht, die in einem geschlossenen Behälter untergebracht sind. Säulen und Ringe sind mit einem Adsorbens gefüllt. Ihre Dimensionen sind nach den Mengen der Bestandteile abgestimmt und erleichtern nach der in üblicher Weise vorgenommenen Entwicklung eine schnelle Trennung. Nach beendeter Operation wird das gesättigte Adsorbenz aufgearbeitet und durch frisch beschickte Apparatur ersetzt, so daß die Trennung sofort wieder aufgenommen werden kann.

K. Steiner (Dachau)

Dalle Nogare, G.-Novara, **Ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentproben für die Elektronenmikroskopie.** (Chimica Industria **33**, 546, 1951). ($2^1/_2$ S.)

Bei der Herstellung von Pulverproben für Elektronenmikroskopie durch Eintrocknenlassen eines Tropfens einer Suspension kommt es oft zu einer Agglomerierung der einzelnen Bestandteile, wodurch die Beobachtung erschwert wird. Das beschriebene Verfahren beruht darauf, daß durch einen warmen, trockenen Lufthauch ein Pulverwölkchen der zu prüfenden Substanz gebildet wird. Das Pulver lagert sich auf dem mit einem Häutchen und feinen Netz versehenen Objektträger ab. Der hierzu dienende Apparat wird beschrieben. Eine Agglomerierung findet nicht statt.

K. Steiner (Dachau)

Heller, S., M.-A. Fretzdorff und G. Weitzel, **Ein neues Gerät zur Schubmessung monomolekularer Filme.** (Hoppe-Seylers 288, 32, 1951).

Es wird ein Schubmeßgerät für monomolekulare Filme beschrieben. Als Meßorgan dient eine an Federn aufgehängte, dicht über dünne Messingfolien mit der Trogwand abschließende Barriere. Diese Barriere steuert entsprechend der jeweiligen Kompression des Filmes in einfacher Weise mechanisch-optisch ein elektrisches Registriergerät. Die gesamte Meßanordnung arbeitet vollautomatisch, ist im Vergleich zu sonstigen Filmwaagen außerordentlich robust. Sie läßt sich ohne Entfernung des Troges durch Abspritzen, einschließlich der Barriere, gut reinigen und gestattet eine rasche Folge von Messungen. Eine praktische Eichvorrichtung ermöglicht ohne Schwierigkeiten die Kontrolle. Die Empfindlichkeit ist, sogar während der Messung, über einen weiten Bereich regelbar. Meßbeispiele an n-Palmitinsäure werden zur Erläuterung der Apparatur wiedergegeben. Apparatur und Arbeitsmethode werden genau beschrieben.

K. Jäckel (Marburg/L.)

b) Analyse

Kolthoff, I. M. und W. Stricks-Minnesota, **Argentometrische amperometrische Titration von Cystein und Cystin.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1952, 1950). ($6^1/_2$ S.)

Cystein bildet mit Silberionen einen oder mehrere Komplexe, in denen das Kation sehr fest gebunden ist. Um p_H 9 jedoch entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zu einer gepufferten Cysteinlösung eine Ag-Cystein-Verbindung, die an der tropfenden Hg-Elektrode bei sehr negativem Potential eine Reduktionswelle gibt. Die Aktivität des Ag-Ions der Lösung des Komplexes ist also extrem klein, und man kann dieses Verhalten zur Grundlage einer einfachen amperometrischen Titration des Cysteins mit Hilfe der tropfenden Hg-Elektrode oder besser der rotierenden Platindraht-Elektrode als Indikatorelektroden machen. Als Puffer dienen Lösungen von 0,1 n Ammoniumnitrat + 0,5 n Ammoniak, bzw. 0,1 n Kaliumnitrat + 0,1 n Ammoniak. Der Bestimmungsfehler beträgt 0,3% bei Cysteinkonzentrationen zwischen 5×10^{-4} und 10^{-4} M. Cystin wird durch Natriumsulfit oder Natriumamalgam reduziert. Jodid-

Ionen stören, wenn ihre Molarität größer als $^1/_5$ der des Cysteins ist. Metallionen, wie Zink, Kadmium, Kobalt und Kupfer stören ebenfalls.

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Gemmer, E.-Frankfurt/M., **Das Kunststoff-Flammenspritzen und seine Anwendungsmöglichkeiten.** (Werkstoffe u. Korrosion **2**, 369, 1951). (2 S.)

Übersicht über den derzeitigen Stand der Flammenspritztechnik und ihre Entwicklungsmöglichkeiten.

F. Peters (Hagen)

Gerth, G.-Siegen, **Über die Aufbereitung der Siegerländer Spateisensteinschlämme.** (Erzmetall **4**, 334, 1951). (4 S.)

Die bisher nicht geglückte Aufbereitung der Siegerländer Spateisensteinschlämme wurde durch Flotation in Verbindung mit einer Düsenzentrifuge bzw. einem Hydrozyklon oder durch Herdaufbereitung möglich gemacht.

F. Peters (Hagen)

Gründer, W. und B. Bunji-Belgrad, **Untersuchungen über die Flotation arsenreicher Blei-Zinkerze.** (Erzmetall **4**, 341, 1951). (4 S.)

In zunächst durchgeführten Kleinversuchen wurde erkannt, daß Kalilauge in soda- und kalkalkalischer Trübe bei p_H 9 Arsenopyrit + Pyrit am Aufschwimmen verhindert. Dies wurde durch Großversuche bestätigt, jedoch zeigte sich, daß es zwar möglich ist, Bleiendkonzentrate mit 80% Blei und unter 0,3% As herzustellen, daß aber bei dem noch hohen Gehalt an sulfidischem Blei im Abgang der Bleimaschine das Bleiausbringen gering ist. Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse wurde die Bleiflotation in zwei Kreisläufen durchgeführt, die ein Endkonzentrat I mit etwa 60—70% des vorhandenen Bleiinhaltes und ein Endkonzentrat II mit 40—50% Pb und 1,5—1,8% As lieferten.

F. Peters (Hagen)

Wittcoff, H.-Minneapolis, Minn., **Fortschritte der Chemie der Schutzüberzüge: Fettsäuren, Polymerisation, Endprodukte.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **28**, 399, 1951). (5 S.)

Die Chemie der höheren Fettsäuren ist der der niederen analog. Die Schutzschichtbildung beruht auf den vorhandenen Doppelbindungen und Polymerisationen, die künstlich gefördert werden können. Erhöht wird die Wirkung durch Zusätze von natürlichen oder künstlichen Harzen.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Weavind, R. G., I. Wolf und R. S. Young-Johannesburg, Südafrika. **Diamant-Flotation.** (Mining Engin. Juli **1951**, 596). ($^1/_2$ S.)

Diamanten von geringerer Größe (< 16-Maschensieb) sind entweder wasserabweisend oder wasserbenetzbar. Die ersteren können flotiert werden bei Benutzung von Aeroflot 25 und Kresolsäure oder von Du Pont B 23 und gehen in den Schaum; die letzteren müssen mit Seifen, Aminen u. a. Reagenzien vorbehandelt werden, die ihnen eine wasserabweisende Oberfläche erteilen. Dasselbe gilt für Diamantsplitter, sofern sie kleiner sind als einem 28-Maschensieb entspricht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Arbiter, N.-New York, **Flotationsgeschwindigkeit und Flotations-Nutzeffekt.** (Mining Engin. **3**, 791, 1951). (6 S.)

Unter der Annahme, daß bei konstanten Arbeitsbedingunge die Flotationsgeschwindigkeit (R) proportional der Mineralkonzentration (c) im Schlamm ist, versucht Verf., (R) auf der Grundlage $R = K^* c$ rechnerisch zu erfassen, wobei K die Geschwindigkeitskonstante und ein positiver Faktor ist. Unter Einbeziehung der Flotationsausbeute (A) und der Zeit (t) ergibt sich dann die Bezeichung $t/R = 1/A_2 K + t/A$. Die Resultate sind außerdem noch von der Beschaffenheit des Erzes und der Art der Apparatur abhängig.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Fong, W., A. S. Yeiser und H. P. Lundgreen-Albany/California, **Eine neue Methode für die Entfettung von Rohwolle und für die Fettwiedergewinnung.** (Text. Res. J. **21**, 540, 1951). ($15^3/_4$ S.)

Beschreibung einer kontinuierlichen Fettextraktion mittels Alkohol. Die (Anfangs-)Alkoholkonzentration, welche erforderlich ist, um den Fettgehalt auf 2% zu verringern, sinkt linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome des Alkohols. Der Einfluß gleichzeitiger Salz- und Seifenzusätze wird untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Klitzsch, J.-Meißen, **Technische Verfahren der Zerstäubungs-Trocknung und der Zerstäubungskristallisation unter besonderer Berücksichtigung der Milchtrocknung. Molekularzerstäubung.** (Technik **6**, 226, 1951). (1 S.)

Kurze Übersicht und Beschreibung des Verfahrens.

F. Peters (Hagen)

XIX. Sonstiges

Nico, L.-Inst. Français du Caoutchouc und Inst. des Recherches sur le Caoutchouc en Indochine. **Die Ingenieurschule des Institut français du Caoutchouc.** (Rev. Gén. Caoutchouc **27**, 375—379, 1950). ($4^1/_2$ S.)

Die Ingenieurschule des I. F. C. wurde im Jahre 1941 über Veranlassung von J. Le Bras gegründet und steht seit 1949 unter der Leitung von M. Hublin. Sie wird vom I. F. C. und vom I. R. C. I. sowie von der französischen Kautschuk verarbeitenden Industrie unterhalten, während Forschungsarbeiten vom Centre National de la Recherche Scientifique subventioniert werden. Der Lehrkörper besteht aus 10 Personen, wovon 4 Angehörige des I. F. C. sind. 33 weitere Fachleute halten Vorträge aus Spezialgebieten. Ein sechsmonatiger Vorbereitungskurs dient zur Einführung in das Gebiet der Kautschuktechnologie und Kautschukwissenschaft, ein weiterer zwölfmonatiger Fortbildungskurs umfaßt praktische Übungen und eine Forschungsarbeit. Nach einer Abschlußprüfung wird das Diplom eines Kautschukingenieurs verliehen. Den Absolventen ist die Möglichkeit zur Ausführung von Arbeiten gegeben, die an französischen Hochschulen als Doktordissertationen eingereicht werden können.

K. Steiner (Dachau).

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H, Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten auf Postscheckkonto: Kolloid-Gesellschaft e. V. Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 3 *Mai 1952*

Vereine und Tagungen

Auf einer kürzlich abgehaltenen Mitgliederversammlung der Anfang des Jahres gegründeten Gesellschaft zur Förderung der Spektrochemie und angewandten Spektroskopie e. V. wurde beschlossen, ein Institut für Spektrochemie in Dortmund zu errichten, zu dessen Leiter Privatdozent Dr. H. Kaiser (Bonn) gewählt wurde.

Am 28. und 29. April 1952 fand in Aachen die Steinkohlentagung statt, auf der unter anderem auch die Wichtigkeit einer kolloidchemischen Betrachtung und Behandlung der Probleme zur Sprache kam.

Die 4. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie findet in der Zeit vom 6.—8. Juni 1952 in Tübingen statt.

In Düsseldorf findet vom 13.—17. Juni 1952 der diesjährige Deutsche Apothekertag statt — verbunden mit einer Ausstellung pharmazeutischer Geräte, Präparate und Laboreinrichtungen.

Die Deutsche Gesellschaft für Holzforschung wird gemeinsam mit der Österreich. Gesellschaft und der Schweizer Arbeitsgemeinschaft vom 16.—20. Juni 1952 in Salzburg tagen.

Die Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. veranstaltet vom 16.—18. Juni 1952 in Detmold eine Getreidechemiker-Tagung, vom 19.—20. Juni 1952 eine Müllerei-Tagung.

Vom 23.—27. Juni 1952 findet in Lindau der Europa-Kongreß der Träger des Nobelpreises für Chemie statt.

Die Hauptversammlung der Zellstoff- und Papierchemiker und Ingenieure findet vom 24.—27. Juni 1952 in Garmisch-Partenkirchen statt.

Die 4. Jahresversammlung des Vereins für Gerberei-Chemie und -Technik e. V. wird vom 11.—13. September 1952 in Konstanz stattfinden.

Die Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte hält ihre diesjährige Tagung vom 21.—24. September 1952 in Essen ab.

Personalnachrichten

Prof. Dr. W. Weltzien – Aachen, wurde als Vertreter der Textilchemie in den Senat der Frauenhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung berufen.

Prof. Dr. Dr. h. c. I. N. Stranski — Berlin, wurde zu Vorträgen an die Königl. Akademie der Wissenschaften in Stockholm und Göteborg eingeladen.

Prof. Dr. J. Eggert — Zürich und Prof. Dr. L. Pauling — Pasadena sowie Prof. Dr. J. Wibaut, Amsterdam, wurden zu korrespond. Mitgliedern der Bayer. Akademie der Wissenschaften ernannt.

Prof. Dr. U. Hofmann — Darmstadt, wurde zum 1. Vorsitzenden der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie gewählt.

Dem Nobelpreisträger Prof. Dr. H. Diels — Kiel, ebenso Prof. Dr. phil. Dr. Ing. e. h. H. Staudinger — Freiburg, wurde das große Verdienstkreuz der Bundesrepublik verliehen.

Prof. Dr. W. Kern wurde zum Direktor des Organ chem. Institut der Universität Mainz ernannt.

Prof. Dr. W. Klemm — Münster, Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker, wurde zum korrespond. Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Prof. Dr. H. Hartmann — Göttingen hat einen Ruf auf das Ordinariat für physikal. Chemie an der Universität Frankfurt/Main angenommen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Prof. Dr. G. Schmidt — Stuttgart, erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl für physikal. Chemie und Kolloidchemie an der Universität Köln.

Direktor Dr. C. Wurster — BASF, Ludwigshafen, wurde zum Honorarprofessor an der Universität Heidelberg ernannt.

Prof. Dr. rer. nat. A. Stoll — Basel, wurde von der Technischen Hochschule Darmstadt zum Dr. rer. nat. h. c. promoviert.

Dr. H. Tramm — Oberhausen-Holten, Vorsitzender des Vorstandes der Ruhrchemie A.G., wurde von der Technischen Hochschule Hannover zum Dr. rer. nat. h. c. promoviert.

Prof. Dr. Th. Wieland — Mainz, hat die Berufung als o. Professor für Chemie an die Universität Frankfurt a. M. angenommen.

Prof. Dr.-Ing. K. Zeile — Ingelheim/Rhein (Leiter des Forschungslaboratoriums der Fa. C. H. Boehringer Sohn), erhielt einen Ruf auf das Ordinariat für organische Chemie an der Universität Erlangen.

Prof. Dr. Eugen Müller — Eichtersheim (derzeit Gastprofessor an der Technischen Hochschule Stuttgart), wurde zum o. Professor und Direktor des Instituts für Chemische Technologie, hochmolekulare Chemie und Faserkunde an der Universität Tübingen ernannt.

Prof. Dr. phil. A. Simon — Dresden, Direktor des Instituts für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule, erhielt eine Einladung zu einer Vortragsreise nach Schweden.

Gestorben: Dr. phil. Dr. H. Knoll, Mitbegründer der 1886 errichteten Knoll-A. G. Chemische Fabriken, bis 1925 in der Fa. tätig und dann Mitglied des Aufsichtsrates bis 1938, bekannt durch seine grundlegenden Verdienste um die industrielle Entwicklung der Pharmakotherapie, am 1. Mai 1952 kurz vor der Vollendung des 94. Lebensjahres in Baden-Baden.

Gestorben: Prof. Dr. Kurt H. Meyer, Prof. für organ. Chemie an der Universität Genf, besonders bekannt durch seine Arbeiten über den Aufbau der hochmolekularen Naturstoffe, am 14. April 1952 im Alter von 68 Jahren.

Neuanmeldungen

Dr. Hans Leichter
Berlin-Schöneberg, Dominicus-Straße 3

Prof. Dr. Johann Matula
Wien IX, Wasagasse 9

Dr. Dietrich Peters
Hamburg, Tropeninstitut, Virusabteilung

Dr. Ludwig Scheichl
Leiter des physikalischen und chemischen Laboratoriums der Firma Total-Feuerlöschgeräte, Ladenburg/Neckar

Dr. P. A. Schulz
Düsseldorf, Sternstr. 27
in Fa. Th. Goldschmidt, Essen

Prof. Dr. T. N. Tewari
Allahabad/Indien
Chemisches Laboratorium der Universität.

Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft Band XV.

Kolloid-Tagung Köln 1951

Sonder-Ausgabe aus der Kolloid-Zeitschrift, Band 124-126

Herausgegeben von **Prof. Dr. Hans Erbring,** Vorsitzender der Kolloid-Ges. Köln/Rhein

IV, 228 Seiten mit 177 Abbildungen, 1952 - Preis: brosch. DM 30.–

Wir machen unsere Mitglieder darauf aufmerksam, daß in diesen Tagen der Sonderband unserer Kölner Arbeitstagung im Buchhandel erschienen ist. Er enthält sämtliche in Köln gehaltenen Vorträge, einschließlich der Diskussionsbemerkungen

PHARMAKOLOGIE

Von Prof. Dr. **J. M. Gaddum**

Pharmakolog. Institut der Universität Edinburgh

Übersetzt und ergänzt nach der dritten Auflage von Prof. Dr. **W. Schroeder** (Frankfurt/Main)

XVI, 408 Seiten mit 75 Abbildungen, 1952. Preis: geb. DM 23,—

In kurzer Zeit erlebte das Gaddumsche Lehrbuch in England mehrere Auflagen und wurde das gebräuchlichste Lehrbuch an den Universitäten. Es ist kein Lehrbuch für den Studenten, mit dem er sich schnell für das Examen vorbereiten kann, sondern ein wirkliches Lehrbuch im harten Sinne des Wortes. Trotz mässigen Umfanges bringt es die gesamte Pharmakologie, aufbauend auf der Physiologie und pathologischen Physiologie.

Aus dem Inhalt:

Die Nahrung: Anorganische Fette und Salze — Vitamine — Hormone bekannter Struktur — Zentralnervensystem: Erregende Substanzen — Narkotika — Gehirn — Körpertemperatur — Sensible Nerven — Motorische Nervenendigungen — Muskeln — Verdauungskanal — Kreislauf — Blut — Niere — Atmung — Proteine — Toxische Elemente — Lebenzerstörende Substanzen — Chemotherapie: Würmer und Protozoen — Chemotherapie: Bakterien — Allgemeine Pharmakologie — Schlüssel für chemische Bezeichnungen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

Vorträge und Diskussionen der Diskussionstagung Marburg/Lahn, 16. und 17. Mai 1950

Herausgegeben von **Prof. Dr. F. H. Müller,** Marburg/Lahn

IV, 198 Seiten mit 162 Abbildungen, 1951. Preis kart. DM 24,–

(Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 120)

Aus dem Inhalt:

Bestimmung des kristallinen Anteils in makromolekularen Systemen auf röntgenographischem Wege. Von Prof. Dr. P. H. Hermans (Utrecht/Holl.). — **Größe und Form der kristallinen Bereiche in festen hochpolymeren Stoffen.** Von Prof. Dr. O. Kratky (Graz). — **Orientierungszustände in Hochpolymeren.** Von Prof. Dr. W. Kast (Krefeld). — **Optische Anisotropie — Orientierung — Kristalliner Anteil in hochpolymeren Körpern.** Von Prof. Dr. H. A. Stuart (Hannover). — **Kohärente Lichtstreuung im festen Körper.** Von Prof. Dr. A. Peterlin (Lubljana, Jugoslawien). — **Dielektrische Erscheinungen.** Von Dr. F. Würstlin (Ludwigshafen). — **Zur Frage der Behandlung stationärer Deformationsprozesse bei Polymerisaten.** Von Prof. Dr. W. Scheele und Dr. Th. Timm (Hannover). — **Elastische Dispersion und kinetische Zustandsgleichung.** Von Prof. Dr. F. H. Müller (Marburg/Lahn). — **Quellung.** Von Priv.-Doz. Dr. A. Münster (Frankfurt a. M.). — **Das Transformationsintervall. Die Einfriertemperatur der glasigen Stoffe.** Von Prof. Dr. E. Jenckel (Aachen). — **Diffussion in Elastomers.** Von Prof. Dr. R. M. Barrer (Aberdeen/Schottland). — **Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren.** Von Prof. Dr. G. Natta und Dr. M. Baccaredda (Mailand, Italien).

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

G 1 - 1952
D IN STACKS

Von den früheren Bänden der

Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft

sind in einigen Exemplaren noch lieferbar:

Bd. 1 (Leipzig 1922): ***Kolloidchemie der Gegenwart.*** *106 Seiten mit 1 Abb. DM 2,–*

Bd. 6 (Essen 1927): ***Brownsche Bewegung und nicht flüssige disperse Systeme.*** *112 Seiten mit 95 Abb. DM 6,–*

Bd. 7 (Hamburg 1928): ***Gallerten und Gele in allgemein kolloidchemischer, biologischer uud technischer Hinsicht.*** *128 Seiten mit 56 Abb. u. 2 Tafeln DM 8,–*

Bd. 8 (Frankfurt/M. 1930): ***Organische Chemie und Kolloidchemie.*** *124 Seiten mit 65 Abb. u. 1 Tafel DM 8,–*

Bd. 9 (Mainz 1932): ***Filme und Fäden in physikalisch-chemischer, medizinisch-biologischer und technischer Bedeutung.*** *184 Seiten mit 134 Abb. DM 12,–*

Bd. 10 (Hannover 1934) ***Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen.*** *137 Seiten mit 139 Abb. DM 9,–*

Bd. 11 (Dresden 1936): ***Angewandte Kolloidchemie.*** *128 Seiten mit 89 Abb. DM 8,–*

Bd. 12 (Stuttgart 1938): ***Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme.*** *IV, 238 Seiten mit 208 Abb. u. 2 farb. Tafeln. DM 15,–*

Bd. 13 (Dresden 1941): ***Struktur kolloider Systeme.*** *IV 358 Seiten mit 230 Abb. DM 15,–*

Bd. 14 (Wiesbaden 1949): ***Neue Ergebnisse der Kolloidwissenschaft.*** *IV, 184 Seiten mit 156 Abb. DM 24,–*

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Einbanddecken

für Kolloid-Zeitschrift, in Ganzleinen mit Prägung, für die Bände 118/19, 120/21, 122/23 und 124/25 (jeweils 2 Bände für einen Einband) sind noch lieferbar.

Preis DM 3,50 zuzügl. Portospesen

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

Zwangsversteigerung

Am 27. Juni 1952 um 12 Uhr werde ich in Berlin-Reinickendorf I, Markstr. 33/34 öffentl. meistbietend gegen sofortige Bezahlung versteigern:

2 Kolloidmaschinen KV 50, 30 und 61 PS

1 Emulgiermaschine EV IV, 18 PS, sämtlich:

Fabrikat Joh. Schuhmacher, Berlin, Type Supraton.

Bischoff, Obergerichtsvollzieher,
Berlin-Reinickendorf II, Kuhnstraße 1
Telefon: 49 47 98